Die Chemie

faßlich dargestellt

nach dem neuesten Standpuncte der Wissenschaft,

zum

Schulgebrauche und Selbstunterrichte,

namentlich für Studirende der Naturwissenschaften.

Von

Dr. Rudolf Wagner.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Mit 23 in den Text eingedruckten Abbildungen.

Leipzig,

Verlag von Otto Wigand.

1850.

Die Chemie

fasslich dargestellt

nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft,

für

Schulgebrauch und Selbstunterricht,

namentlich für Studirende der Naturwissenschaften.

Von

Dr. Rudolf Wagner.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Verlag von Otto Wigand.

[illegible]

Inhalt.

Einleitung.

(S. 1—19.)

Erste Abtheilung.

1. Unmittelbare Producte des Thier- und Pflanzenreichs.

(S. 20—124.)

Zweite Abtheilung.

Mittelbare Producte des Thier- und Pflanzenreichs.

(S. 124—206.)

Einleitung.

Diejenigen Körper, welche durch die Thätigkeit lebender Organismen entstehen, nennt man organische Körper. Sie unterscheiden sich von den unorganischen hauptsächlich dadurch, daß sie durch die Analyse wohl in ihre Elemente zerlegt, durch die Synthesis aber nicht aus ihren Elementen wieder dargestellt werden können. Die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der organischen Körper zu ermitteln und das Verhalten der unorganischen Körper, sowie die Einwirkung gewisser Agentien auf dieselben zu untersuchen, ist Zweck und Aufgabe der organischen Chemie. Begriff des Wortes organische Chemie.

Während in den unorganischen Körpern sämmtliche Elemente vorkommen können, sind die organischen Verbindungen nur aus wenigen zusammengesetzt. Vier sind es hauptsächlich, welche diese große Klasse von Verbindungen bilden. Diese vier Elemente sind: der Kohlenstoff, der Wasserstoff, der Sauerstoff und der Stickstoff; außerdem kommen zuweilen Schwefel, Eisen, Phosphor, Chlor und einige andere Elemente vor. Der einzig wesentliche Bestandtheil der organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. Die Menge desselben beträgt stets mehr als ein Aequivalent. Des nie fehlenden Kohlenstoffs wegen kann man die organischen Verbindungen auch als Verbindungen des Kohlen- Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

stoffs definiren. In Folge des großen Kohlenstoffgehaltes scheiden die organischen Körper beim Erhitzen einen Theil desselben ab und verkohlen. In allen sauerstoffhaltigen organischen Körpern ist die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nie hinreichend, um mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure bilden zu können.

Die organischen Körper bestehen meistens aus mehr als zwei Elementen, sie sind entweder ternäre oder quaternäre Verbindungen. Obgleich es auch binäre organische Verbindungen giebt, sind dieselben doch nicht nach den Gesetzen der Polarität zusammengesetzt.

Beispiele binärer Verbindungen: a) Kohlenstoff und Sauerstoff: Oxalsäure $C_2 O_3$, Mesoxalsäure $C_3 O_4$, Honigsteinsäure $C_4 O_3$, Krokonsäure $C_5 O_4$, Rhodizonsäure $C_7 O_7$; b) Kohlenstoff und Wasserstoff: Terpentinöl $C_{10} H_8$, Steinöl $C_{20} H_8$, Citronenöl $C_{10} H_8$, Naphthalin $C_{20} H_8$.

Beispiele ternärer Verbindungen: Alkohol $C_4 H_6 O_2$, Essigsäure $C_4 H_4 O_4$, Mercaptan $C_4 H_6 S_2$, Nicotin $C_{10} H_7 N$.

Beispiele quaternärer Verbindungen: Harnstoff $C_2 H_4 N_2 O_2$, Chinin $C_{20} H_{12} N O_2$, Hippursäure $C_{18} H_8 N O_5$, Senföl $C_8 H_5 N S_2$.

Isomerie der organischen Verbindungen.

Während in der unorganischen Welt isomere Verbindungen (s. d. ersten Theil p. 22) selten vorkommen, gehört der Isomerismus zu den gewöhnlichen Erscheinungen in der organischen Chemie. Häufig kommt es vor, daß Verbindungen von ganz verschiedenen Eigenschaften gleiches Mischungsgewicht (Aequivalent) und gleiche Zusammensetzung haben, ohne daß wir eine verschiedene Gruppirung der Atome wahrnehmen können; solche Körper nennt man eigentlich isomere.

Beispiele. Weinsäure und Traubensäure haben beide die Formel $C_4 H_2 O_5$. Arabisches Gummi, Dextrin, Milchzucker,

Stärkemehl und Holzfaser haben im getrockneten Zustande die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Häufiger findet man aber noch Beispiele von Metamerie, nach welcher verschiedenartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Mischungsgewicht eine verschiedene Gruppirung der Atome zeigen. In dem ersten Theile dieses Werkchens wurde als Beispiel der Metamerie die Formel $C_6 H_6 O_4$ angeführt, durch welche drei verschiedene Körper ausgedrückt werden. Diese drei Körper sind: das Hydrat der Metacetonsäure, das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd, denn

$$\underbrace{C_5 H_5 O_3}_{\text{Metacetonsäure.}} + \underbrace{H O}_{\text{Wasser.}} = C_6 H_6 O_4$$

$$\underbrace{C_2 H O_3}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{C_4 H_5 O}_{\text{Aethyloxyd.}} = C_6 H_6 O_4$$

$$\underbrace{C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_2 H_3 O}_{\text{Methyloxyd.}} = C_6 H_6 O_4$$

Wenden wir als Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper die Formel $C_6 H_6 O_4$ an, so können wir keinen Schluß auf die Gruppirung der Atome ziehen, diese Formel ist demnach eine empirische; die anderen Formeln aber, welche uns zugleich die Gruppirung der Atome umgeben, heißen rationelle.

Andere Beispiele von Metamerie sind:

Essigäther (essigsaures Aethyloxyd) $C_4 H_3 O_3 + C_4 H_5 O$ }
Buttersäurehydrat $C_8 H_7 O_3 + H O$ } $= C_8 H_8 O_4$.

Butteräther (buttersaur. Aethyloxyd) $C_8 H_7 O_3 + C_4 H_5 O$ }
Baldriansaurer Holzäther (baldrians. Methyloxyd) $C_{10} H_9 O_3 + C_2 H_3 O$ }
Ameisensaurer Fuseläther (ameisens. Amyloxyd) $C_2 H O_3 + C_{10} H_{11} O$ }
Capronsäurehydrat $C_{12} H_{11} O_3 + H O$ } $= C_{12} H_{12} O_4$.

Beispiele von polymeren Körpern, welche gleiches Mischungsgewicht, aber verschiedene procentische Zusammensetzung haben, sind folgende:

Essigsäurehydrat $C_4 H_3 O_3 + HO = C_4 H_4 O_4$,

Ameisensaures Methyloxyd $C_2 H O_3 + C_2 H_3 O = C_4 H_4 O_4$,

Krümelzucker $C_{12} H_{12} O_{12} = C_{12} H_{12} O_{12}$.

Der obenerwähnte Essigäther $C_8 H_8 O_4$ und das Aldehyd $C_4 H_4 O_2$; ferner die obenerwähnten Verbindungen von der Formel $C_{12} H_{12} O_4$ und das Aceton $C_3 H_3 O$.

Verbindungsweise der Elemente in den organischen Körpern.

Berzelius unterschied als binäre Verbindungen alle unorganischen Körper; als ternäre, quaternäre u. s. w. alle organischen. Jede unorganische Verbindung kann, gleichviel aus welcher Anzahl von Elementen sie besteht, stets in zwei Theile getrennt werden, aus welchen sie wieder zusammengesetzt werden kann; jeder dieser beiden Theile ist entweder einfach, oder wieder in zwei Theile trennbar. Da man aber eine Menge organische Verbindungen fand, die binäre Verbindungen sind, so mußte diese Unterscheidung aufgehoben werden. Andere Chemiker betrachteten die organischen Körper als Verbindungen von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Sumpfgas $C H_2$ und ölbildendem Gas $C_4 H_4$. Gay-Lussac sah z. B. den Alkohol $C_4 H_6 O_2$ als eine Verbindung von ölbildendem Gas mit Wasser an $(C_4 H_4 + 2 H O)$.

Die hauptsächlichsten jetzt geltenden Theorien, hinsichtlich der Verbindungsweise der Bestandtheile in den organischen Körpern sind:

1) die Radikaltheorie (Berzelius und Liebig),
2) die Substitutionstheorie (Dumas),
3) die Kerntheorie (Laurent und Gmelin).

Die Radikaltheorie.

Ebenso wie die unorganischen Verbindungen aus einem electropositiven Radikal und aus Sauerstoff oder einem electronegativen Körper bestehen, enthalten auch die organischen Verbindungen nach der Radikaltheorie ein Radikal. Es findet aber

der Unterschied statt, daß die Radikale der unorganischen Verbindungen Elemente, die der organischen aber zusammengesetzte Körper sind. Solche organische Radikale sind theils Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, wie das Formyl C_2H, Methyl C_2H_3, Acetyl C_4H_3, Aethyl C_4H_5, Amyl $C_{10}H_{11}$; theils Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wie das Inden $C_{16}H_5O$, theils auch Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik, wie das Kakodyl C_4H_6As. Berzelius verwirft die Annahme von Sauerstoff innerhalb des Radikals. Liebig und Wöhler rechnen zu den Radikalen auch einige oxydirte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das Benzoyl $C_{14}H_5O_2$.

Der größte Theil der Radikale ist isolirt noch nicht dargestellt worden, weil sie von andern Stoffen getrennt, sich sehr leicht zersetzen. Manche Radikale verhalten sich wie Chlor und Sauerstoff, so das Cyan; andere wie Metalle: Aethyl, Methyl.

Beispiele von der Zusammensetzung einiger Körper nach der Radikaltheorie. Alkohol $C_4H_6O_2$ ist nach dieser Theorie das Hydrat des Oxydes des Radikals Aethyl, denn $C_4H_5 + O + HO = C_4H_6O_2$; Essigsäure $C_4H_4O_4$ ist das Oxydhydrat des Acetyls, denn $C_4H_3 + 3O + HO = C_4H_4O_4$; man nennt deshalb die Essigsäure auch Acetylsäure.

Unter der Substitution, Metalepsie oder Vertretung versteht man nach Dumas eine Zersetzung, bei welcher durch die Einwirkung eines Elements, oder einer unorganischen Verbindung, irgend ein Element des organischen Körpers, ausgenommen der Kohlenstoff, ganz oder nur theilweise entzogen wird. An die Stelle des ausgeschiedenen Elements tritt ein anderes Element oder eine unorganische Verbindung. Dumas nimmt an, daß es in den organischen Verbindungen gewisse Typen giebt, von denen ein jedes Element nach und nach durch ein anderes ersetzt werden kann. Tritt aus einer Type ein Element aus, ohne daß dasselbe durch ein anderes Element ersetzt wird, so entsteht eine neue Type, Substitutionstheorie.

weil die Atome nicht mehr in ihrer ursprünglichen Gruppirung bleiben. Am häufigsten wird der Wasserstoff substituirt, dies geschieht durch **Chlor**, **Brom** und **Jod**.

Beispiel: Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ (nach der Radikaltheorie Acetyloxydhydrat $C_4 H_3 + O + HO = C_4 H_4 O_2$) giebt mit Chlor Salzsäure und Chloral, denn: $C_4 H_4 O_2 + 6 Cl = 3 Cl H + C_4 H Cl_3 O_2$. Aldehyd und Chloral gehören aber augenscheinlich demselben Typus an, denn beide enthalten eine gleiche Anzahl Atome, nur ist in dem Chloral ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten.

$$\underbrace{C_4 H_4 O_2,}_{\text{Aldehyd}} \quad \underbrace{C_4 \left.\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_2.}_{\text{Chloral}}$$

Substitution des Wasserstoffs kann ferner stattfinden durch **Sauerstoff** (Alkohol und Sauerstoff giebt Essigsäure und Wasser, das Fuselöl der Kartoffeln Baldriansäure und Wasser), durch **Metall** (Essigsäure mit Silberoxyd giebt unter Abscheidung von Wasser Essigsäure, in welcher ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Silber ersetzt worden ist

$$C_4 H_4 O_4 + Ag O = C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_4 + H O),$$

durch **Untersalpetersäure** (Benzoesäure giebt mit Salpetersäure Nitrobenzoesäure und Wasser

$$C_{14} H_6 O_4 + N O_5 = C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ N O_4 \end{matrix}\right\} O_4 + H O).$$

Diese einigen Beispiele mögen genügen, um dem Anfänger die Substitutionstheorie einigermaßen verständlich zu machen; diese Theorie ist nicht consequent durchzuführen.

Kerntheorie. **Laurent** nimmt an, daß die Atome der organischen Verbindungen theils **Kerne**, theils Verbindungen der Kerne mit außerhalb derselben sich anlegenden Verbindungen sind. Die Kerne bestehen aus Anhäufungen von Kohlenstoff mit den Atomen einiger

anderer Elemente. Die Zahl der Kohlenstoffatome ist eine gerade. Enthält der Kern neben dem Kohlenstoff nur Wasserstoff, so heißt er ein Stammkern; ist in dem Kern aber ein, mehrere oder alle Atome des Wasserstoffs durch Atome anderer Elemente vertreten, so heißt der Kern ein abgeleiteter Kern. Verbindungen, welche den Wasserstoff in dem Kern vertreten können, sind Untersalpetersäure NO_4 oder X, Imid NH, Amid NH_2, Ammoniak NH_3 u. s. w.

Beispiel. Das ölbildende Gas $C_4 H_4$ ist ein Stammkern, die Verbindung $C_4 H_3 Cl$ ein abgeleiteter Kern.

In dem vorliegenden Werkchen wird keiner der vorstehenden drei Theorien gehuldigt werden. Sie wurden überhaupt nur erwähnt, um dem Anfänger beim Verständniß größerer chemischer Werke behülflich zu sein.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines über die Analyse.

Die Analyse organischer Verbindungen hat zum Zweck, die näheren und die entfernteren Bestandtheile dieser Körper kennen zu lernen. Der hierbei zu befolgende Gang ist aber ein ganz anderer, als bei der Analyse unorganischer Körper; während bei jener durch Anwendung einer bestimmten Anzahl von Reagentien und die dadurch bewirkten Reactionen ein Schluß auf die Natur des Körpers gezogen werden kann, ist ein ähnliches Verfahren bei diesen Körpern nicht anwendbar, da alle organische Verbindungen fast aus gleichen Elementen bestehen, und nur die Anzahl der Aequivalente und die Gruppirung der Atome die Verschiedenheit dieser Körper bedingt. Ehe man aber die Zusammensetzung eines complicirten organischen Körpers bestimmen kann, muß derselbe in seine näheren Bestandtheile zerlegt werden; dies geschieht, indem man den Körper mit verschiedenen, nicht ätzenden Lösungs-

mitteln, wie mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, und aus diesen Lösungen die verschiedenen Bestandtheile durch Abdampfen und Krystallisirenlassen, durch Destillation und Sublimation, rein zu erhalten sucht. Als Kennzeichen für die Reinheit organischer Körper gilt bei festen Substanzen im Allgemeinen, daß derselbe krystallisirt erscheint oder wenn dies nicht der Fall ist, mit gewissen Metalloxyden oder Salzen Verbindungen eingehe, welche stets von gleicher Zusammensetzung sind; bei festen Substanzen ist es ferner der constante Schmelzpunkt und bei flüchtigen flüssigen Substanzen der constante Siedepunkt.

Elementaranalyse.

Vermittelst der organischen Elementaranalyse wird das absolute Verhältniß der Elementaratome zwischen den Bestandtheilen, aus welchen die organische Substanz besteht, ermittelt. Die eigentlichen Bestandtheile der organischen Verbindungen sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; durch die Elementaranalyse soll untersucht werden, wie viel Aequivalente der genannten Substanzen in einer bestimmten Menge der organischen Verbindung enthalten sind. Da es unmöglich ist, einen jeden dieser Körper als Element zu wägen, so sucht man die Menge derselben zu bestimmen, indem man diese Körper durch andere Elemente in Verbindungen von genau bekannter Zusammensetzung verwandelt. So verbindet man den Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure; da man genau die Menge des Kohlenstoffs in der Kohlensäure kennt, so läßt sich dann auch leicht die Menge des Kohlenstoffs in irgend einer organischen Verbindung berechnen, wenn man die Quantität der daraus erhaltenen Kohlensäure kennt. Dasselbe gilt vom Wasserstoff; um denselben zu bestimmen, wird er mit Sauerstoff zu Wasser verbunden und aus der Quantität des erhaltenen Wassers die Menge des Wasserstoffes berechnet. Die Umwandlung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure und die des Wasserstoffs zu Wasser geschieht, indem man die zu analysirende Sub-

stanz mit einem unorganischen Körper, welcher leicht seinen Sauerstoff abgiebt, verbrennt; ein solcher Körper ist das Kupferoxyd.

Enthält die organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so bestimmt man die Quantität des letzteren durch Differenz.

Hat man sich aber durch vorläufige Prüfung überzeugt, daß die organische Substanz auch Stickstoff enthalte, so bestimmt man denselben für sich, indem man ihn nach der Verbrennung, entweder als Gas in einer graduirten Röhre mißt, oder ihn durch die Verbrennung mit starken Basen in eine constante Verbindung, in das Ammoniak überführt und aus der Menge desselben die Quantität des Stickstoffs berechnet.

Qualitative Prüfung auf Stickstoff.

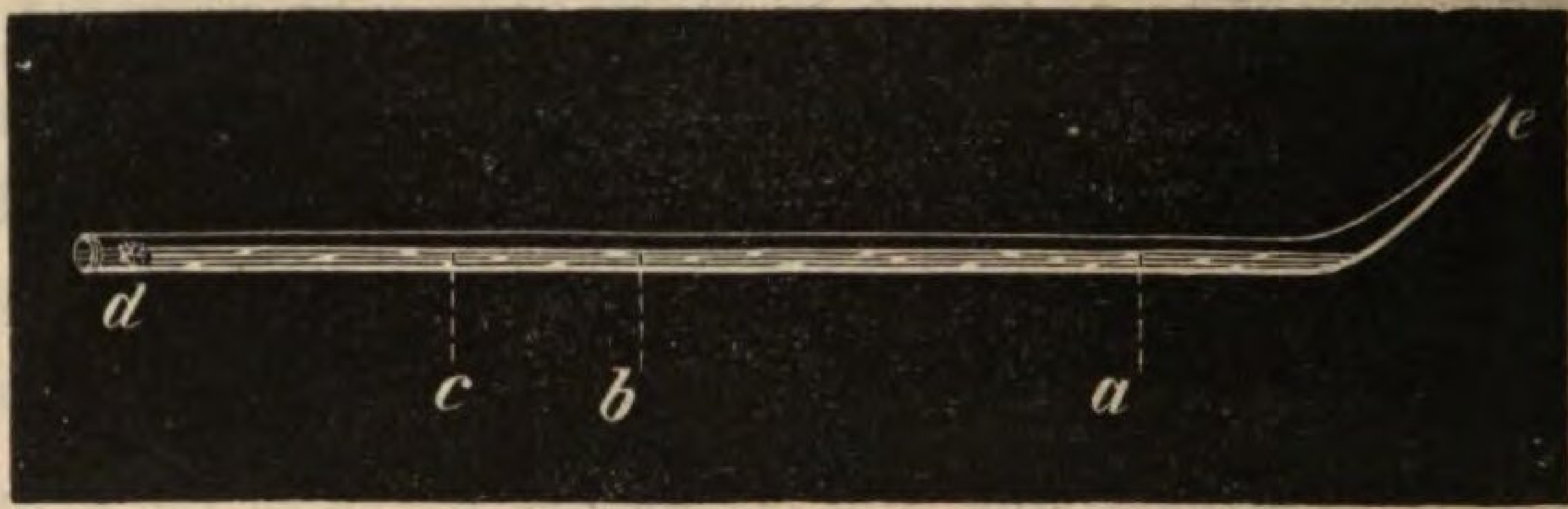
Der Stickstoff läßt sich einfach in einer organischen Substanz auf folgende Weise nachweisen. Man erhitzt eine kleine Menge derselben in einem trocknen Probirglase und hält an die obere Oeffnung ein Stückchen befeuchtetes rothes und ein Stückchen blaues Lakmuspapier; wenn das rothe Papier gebläut wird, so ist Stickstoff in der organischen Verbindung enthalten; wird hingegen das blaue geröthet, so ist die Substanz stickstofffrei; bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen wird nämlich stets Ammoniak, bei der stickstofffreier Körper aber stets Essigsäure erzeugt. Eine flüchtige organische Substanz prüft man auf Stickstoff, indem man dieselbe mit Kalihydrat mengt und auf gleiche Weise in einem Probirglase erhitzt; der Stickstoff giebt sich durch Ammoniakgeruch zu erkennen. Ist in der organischen Verbindung der Stickstoff als Untersalpetersäure enthalten, so entwickelt sich beim Erhitzen, weder für sich noch mit einer starken Base gemengt, erhitzt, Ammoniak; diese Verbindungen haben aber die Eigenschaften, entweder beim Erhitzen heftig zu explodiren oder mindestens lebhaft zu verbrennen.

Gang bei der Elementaranalyse.

Die jetzt gebräuchlichen, zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs dienenden Apparate bestehen

aus einer Glasröhre, dem **Verbrennungsrohr**, aus einem mit Chlorcalciumstückchen angefülltem, gebogenen, mit einer Kugelversehenen Glasrohr, dem **Chlorcalciumrohr** und dem **Liebig'schen Kugel- oder Kaliapparat.**

Fig. 1.

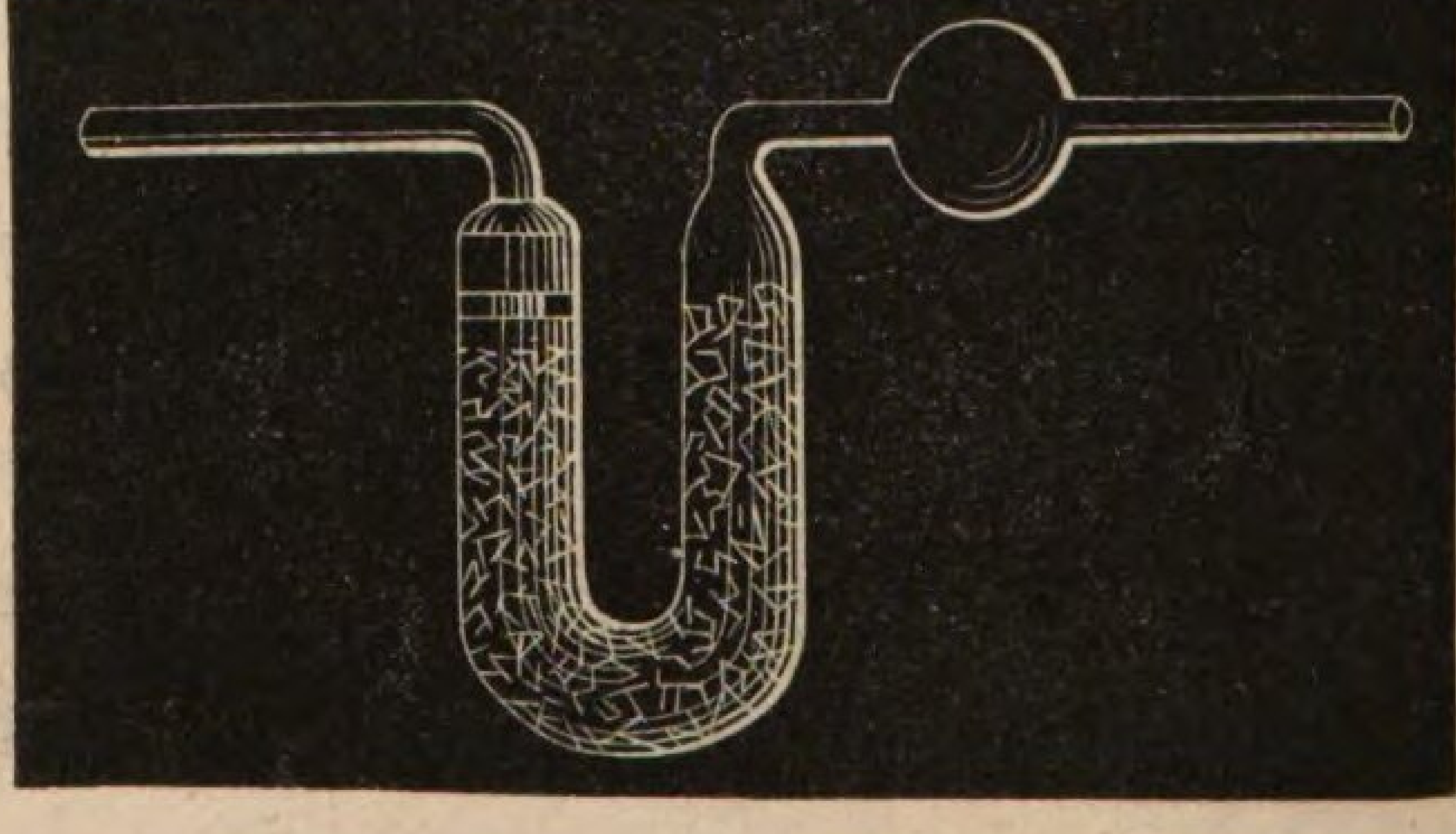


Das Verbrennungsrohr.

Das **Verbrennungsrohr** (Fig. 1.) besteht aus einem 15—18 Zoll langen und 4—5 Linien weiten Glasrohr, dessen hinterer Theil zu einer aufwärts gebogenen Spitze e ausgezogen und verschlossen ist. In diesem vollkommen trocknen Rohr wird die ebenfalls vorher sorgfältig getrocknete Substanz, deren Gewicht bis zu einem halben Gramm und etwas darüber betragen kann, mit Kupferoxyd verbrannt. Zu dem Zwecke füllt man die Röhre mit etwas reinem Kupferoxyd bis zur Stelle a, bringt dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd bis ungefähr zu b, darauf etwas Kupferoxyd, das zum Ausspülen des Mörsers, in welchem man das Mengen vornahm, gedient hat und zuletzt reines Kupferoxyd von c bis d in das Verbrennungsrohr. An das Verbrennungsrohr befestigt man mittelst eines Korkes das **Chlorcalciumrohr** (Fig. 2.), das mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt und zur Aufnahme des durch die Verbrennung gebildeten Wassers dienen soll; das Chlor-

Chlorcalciumrohr.

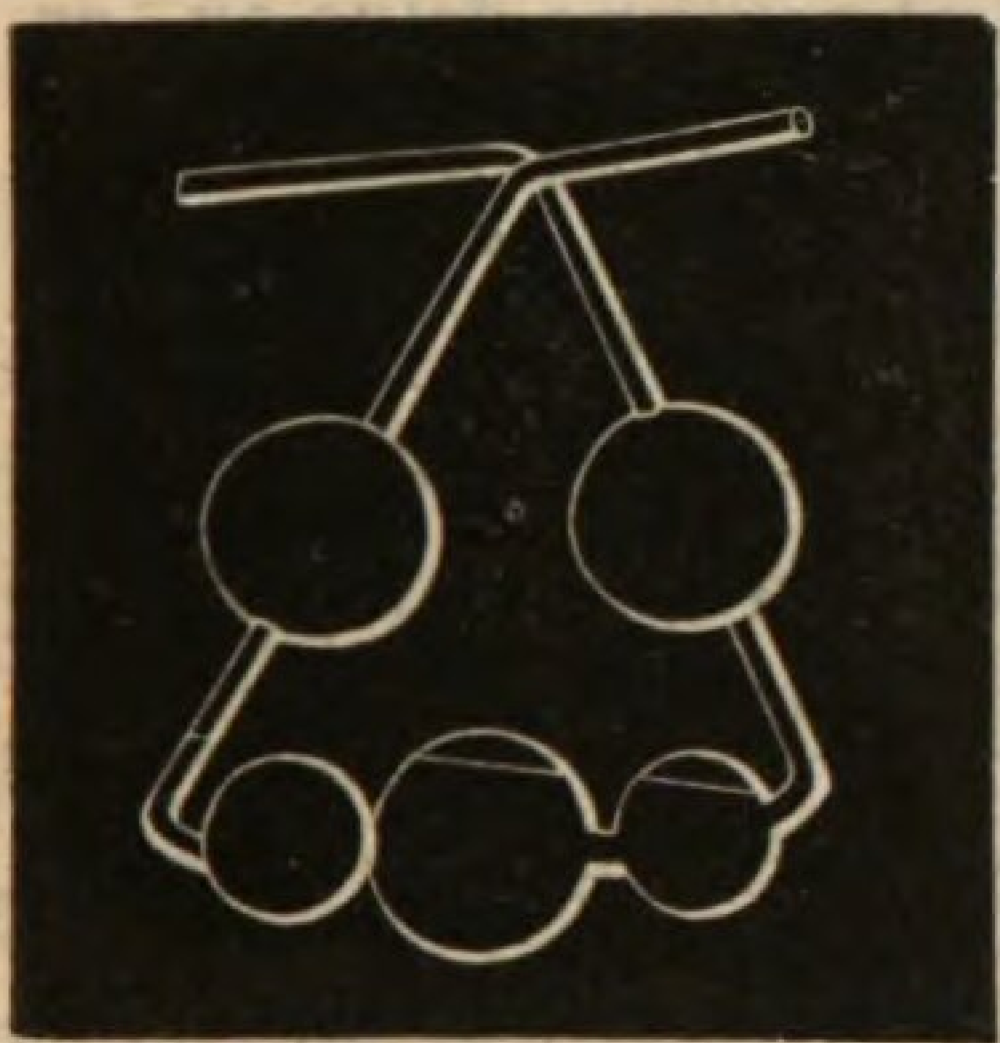
Fig. 2.



calciumrohr verbindet man durch eine Kautschukröhre mit dem Kali- apparat; dieser Apparat besteht, wie aus beistehender Zeichnung (Fig. 3.) zu ersehen ist, aus fünf mit einander verbundenen Kugeln; derselbe wird mit einer Kalilösung von 1,25 spec. Gewichte so weit angefüllt, daß die unteren Kugeln bei horizontaler Lage abgesperrt sind, daß aber über jeder noch ein kleiner luftgefüllter Raum sich befindet. Das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat müssen beide vorher genau gewogen worden sein. Nachdem man den Apparat zusammengesetzt und in den zur Verbrennung dienenden Ofen gebracht hat, beginnt die vorsichtig geleitete Erhitzung der Röhre vermittelst glü-

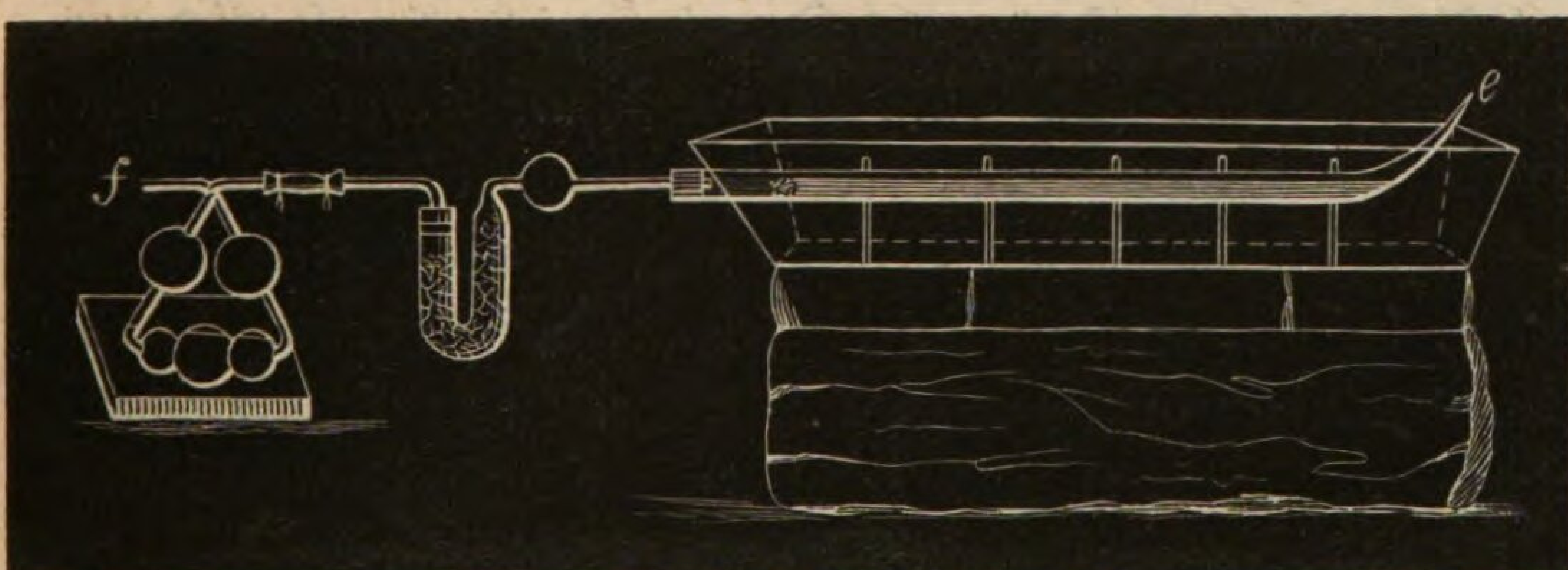
Kaliapparat.

Fig. 3.



Verbrennungsapparat nach Liebig.

Fig. 4.



hender Kohlen. Während des Erhitzens verbrennt der Wasserstoff der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Wasser, und der Kohlenstoff zu Kohlensäure; beide Producte entweichen gasförmig; der Wasserdampf wird vom Chlorcalciumrohr, das Kohlensäuregas vom Kali absorbirt. Nach beendigter Verbrennung, wenn trotz des Glühens der Röhre keine Gasblasen sich mehr entwickeln und die Kalilauge in die dem Verbrennungsrohr zunächst gelegene Kugel zu steigen strebt, bricht man mittelst einer Pincette die Spitze bei e ab und saugt von f

Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs.

aus einige Minuten lang Luft durch den Apparat, damit die darin möglicherweise enthaltene Kohlensäure vollends absorbirt werde.

Nach Erdmann wendet man zur Verbrennung keine an dem einen Ende ausgezogene Röhre, sondern eine von beiden Enden offene an, die mit dem, dem Chlorcalciumapparate entgegengesetzten Ende mit einem, mit Sauerstoff angefüllten Gasometer in Verbindung steht, so daß während der Verbrennung fortwährend Sauerstoff durch die Röhre strömt. Diese Methode eignet sich vorzugsweise zur Verbrennung sehr schwer verbrennlicher Körper.

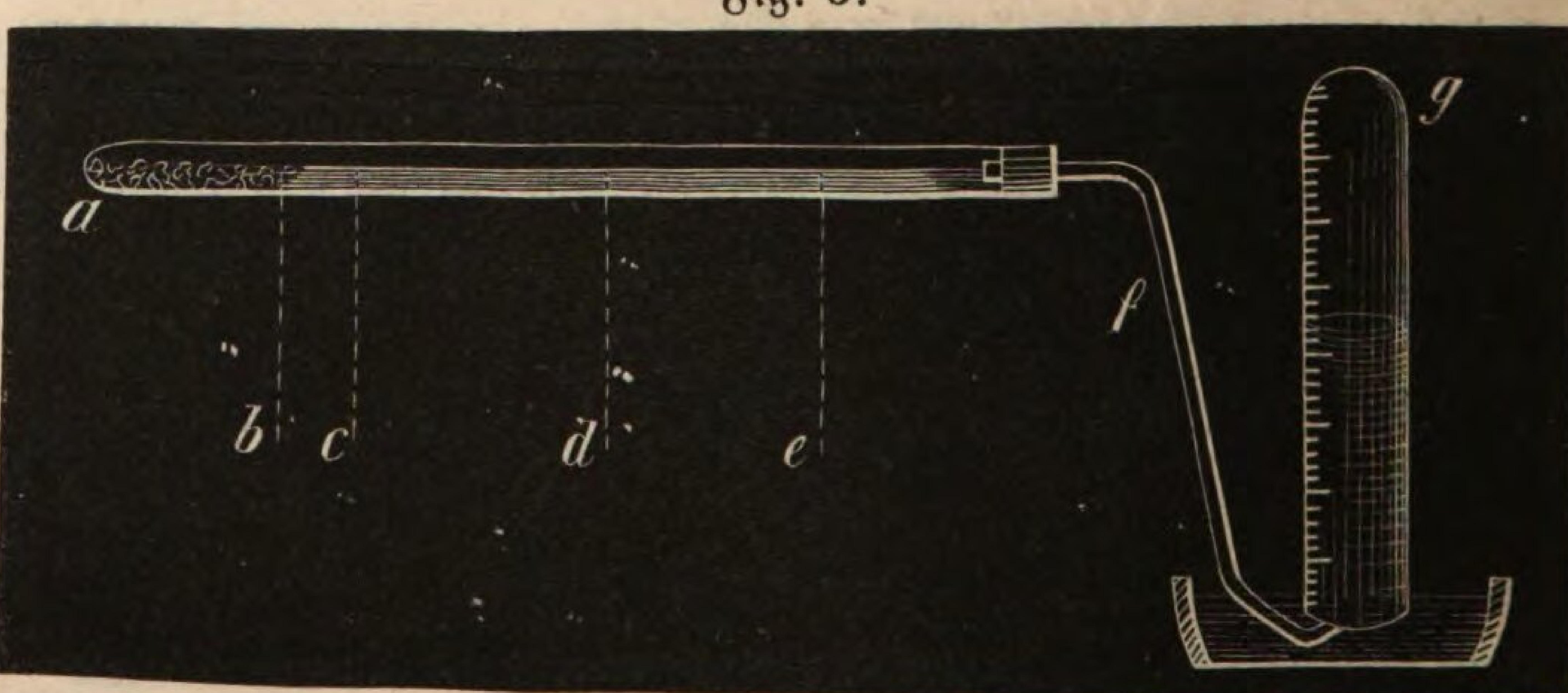
Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates giebt uns die Menge des Wassers und die des Kaliapparates die Menge der Kohlensäure, aus welchen Mengen man die des Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnet.

Bestimmung des Stickstoffs

Enthält eine organische Substanz außer Kohlenstoff und Wasserstoff nur Stickstoff, so kann derselbe durch den Verlust bestimmt werden; ist aber noch Sauerstoff vorhanden, so wird nur der letztere durch den Verlust, der Stickstoff aber entweder als Gas dem Volumen nach, oder als Ammoniak bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung dem Volumen nach, giebt es mehrere Methoden, die aber wesentlich auf die folgende zurückkommen. In ein an dem einen Ende verschlossenes 2 Fuß langes Verbrennungsrohr von 1/2 Zoll Durchmesser bringt man kohlensaures Bleioxyd

dem Volumen nach.

Fig. 5.



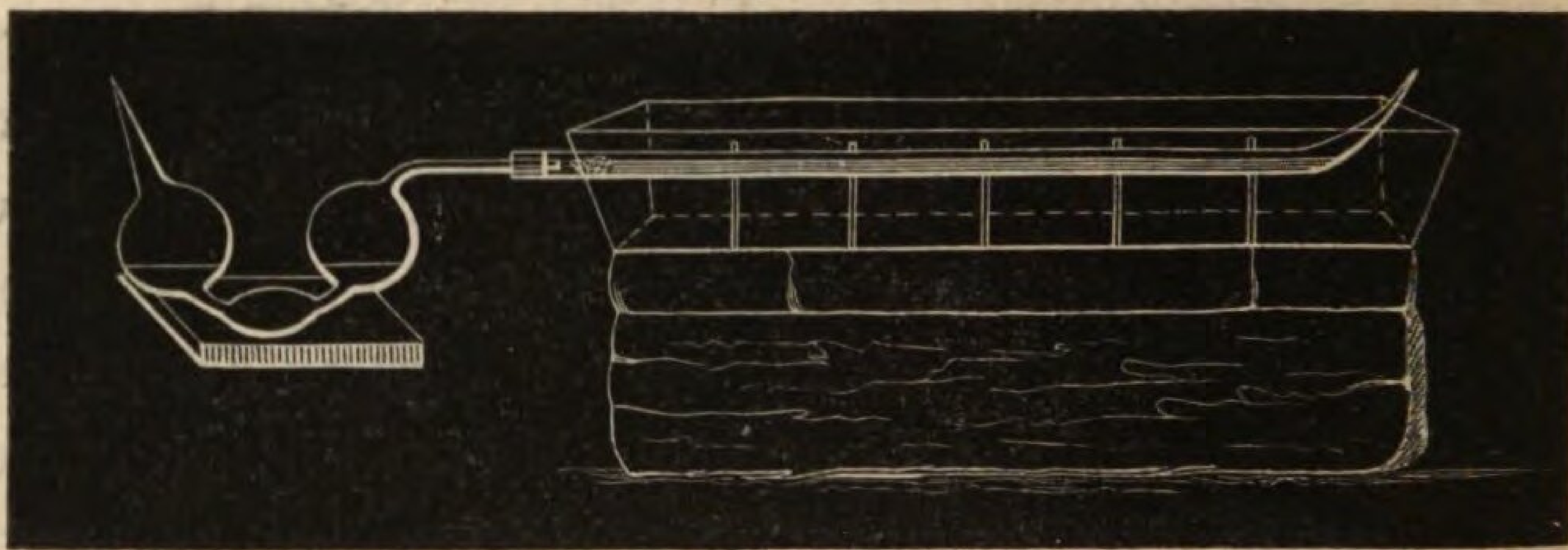
von a bis b, darauf reines Kupferoxyd bis c, dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd von c bis d, etwas Kupferoxyd und endlich Kupferdrehspähne oder Kupfer, das man durch Reduction von Kupferoxyd mittels Wasserstoffs erhalten hat, bis e; darauf verbindet man das Verbrennungsrohr mit der Gasleitungsröhre f. Nachdem dies geschehen, treibt man durch Erhitzen der Stelle a, an welcher sich das kohlensaure Bleioxyd befindet, alle atmosphärische Luft aus dem Apparate und beginnt darauf die Verbrennung; die entweichenden Gase fängt man unter Quecksilber in einer graduirten Röhre g auf, welche zum dritten Theil mit Kalilösung und übrigens mit Quecksilber angefüllt ist; Kohlensäure und Wasser werden absorbirt, während der Stickstoff in der Röhre zurückbleibt und dem Volumen nach bestimmt wird.

Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak kann nur dann angewendet werden, wenn der Stickstoff in der organischen Substanz nicht als Salpetersäure oder überhaupt als Stickstoffverbindung des Sauerstoffs enthalten war. Diese Bestimmung beruht darauf, daß eine organische Substanz mit dem Hydrat einer starken Base zusammengeschmolzen, indem sich das Hydratwasser zersetzt, oxydirt wird, während der Wasserstoff entweicht; ist die organische Substanz stickstoffhaltig, so verbindet sich der freigewordene Wasserstoff mit der ganzen Menge des Stickstoffs zu Ammonik. Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.

Die Methode der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp besteht darin, die zu verbrennende Substanz mit Aetznatronkalk zu mengen, das Gemenge in ein Verbrennungsrohr zu bringen und dasselbe ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu erhitzen. Anstatt der beiden dort angewendeten Apparate befindet sich hier ein ähnlicher, verdünnte Salzsäure enthaltender Apparat, welcher zum Auffangen Methode von Will und Varrentrapp.

des Ammoniakgases dient. Der ganze Apparat ist auf folgende Weise zusammengestellt.

Fig. 6.



Die Salmiaklösung wird mit Platinchlorid versetzt und aus der Menge des entstandenen Platinsalmiaks ($NH_4 Cl + Pt Cl_2$) die Menge des Stickstoffes berechnet. — Anstatt der Salzsäure wendet man auch eine alkoholische Lösung von Weinsäure an und bestimmt die Menge des Ammoniaks als saures, weinsaures Ammoniak ($NH_4O,HO, C_8 H_4 O_{10}$).

Methode von E. Schmidt.

Die Methode von Schmidt eignet sich vorzugsweise zu Bestimmung des Stickstoffs zu technischen Zwecken wie z. B. bei der Untersuchung von Guano. Die Substanz wird ebenfalls mit Aetznatronkalk verbrannt und das sich entwickelnde Ammoniakgas in Chlorbarytumlösung geleitet, in welche zu gleicher Zeit Kohlensäure einströmt; Ammoniak und Kohlensäure verbinden sich mit einander zu kohlensaurem Ammoniak, das eine äquivalente Menge Chlorbaryum zersetzt ($NH_4 O,CO_2 + Ba Cl = NH_4 Cl + Ba O,CO_2$).

Aus dem Gewichte des entstandenen kohlensauren Baryts berechnet man nun die Menge des in der organischen Substanz enthaltenen Stickstoffs.

Bestimmung des Schwefels, Phosphors und Chlors.

Der Schwefel wird in organischen Verbindungen bestimmt, indem man denselben durch Behandeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, oder durch Schmelzen mit Salpeter in Schwefelsäure verwandelt und diese als schwefelsauren Baryt bestimmt. Der Phosphor wird gleichfalls zu Phosphorsäure oxydirt.

Das Chlor wird bestimmt, indem man die organische Substanz mit Aetzkalk erhitzt, den Rückstand mit Wasser auszieht und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Chlors.

Berechnung der Analyse.

Wie man aus einer Analyse die Formel der organischen Verbindung finden kann, mag folgendes Beispiel zeigen. Wir verbrennen 0,512 Gr. krystallisirte Weinsäure und finden, daß die Gewichtszunahme des Kaliapparates 0,546 Gr. und die des Chlorcalciumrohres 0,187 beträgt. Diese Gewichtszunahmen geben uns die Menge der Kohlensäure und des Wassers; daraus berechnen wir die Menge des Kohlenstoffes und des Wasserstoffs.

1) 0,546 Gr. Kohlensäure = 0,1638 Gr. Kohlenstoff.
(22 : 6 = 0,546 : x) (x = 0,1638)

2) 0,187 Gr. Wasser = 0,0208 Gr. Wasserstoff.
(9 : 1 = 0,187 : x) (x = 0,0208)

Aus diesen Zahlen berechnet sich die procentische Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure zu

Kohlenstoff	31,99
Wasserstoff	4,06
Sauerstoff	63,95.

Wollen wir aus diesen Zahlen die Formel berechnen, so dividiren wir mit dem Aequivalent in die Procente, und dann mit dem kleinsten Quotienten in die größeren; wir erhalten dann Zahlen, welche in demselben Verhältnisse, wie die Aequivalente zu einander stehen.

$$\frac{31,99}{6} = 5,33; \quad \frac{4,06}{1} = 4,06; \quad \frac{63,95}{8} = 7,99.$$

Nehmen wir den kleinsten Quotienten als Einheit an, so erhalten wir die Zahlen

$$\frac{5,33}{4,06} = 1,31; \quad \frac{7,99}{4,06} = 1,96;$$ also 1; 1,31 und 1,96.

Diese Zahlen stehen aber in demselben Verhältniß zu einander, wie die Zahlen 3, 4 und 6. Die Formel der krystallisirten Weinsäure würde demnach sein:

$$C_4\ H_3\ O_6.$$

Diese Formel erfordert in 100 Theilen

Kohlenstoff	32,00
Wasserstoff	4,00
Sauerstoff	64,00.

Diese Zahlen kommen den durch den Versuch gefundenen sehr nahe.

Bestimmung des Aequivalentes. Da aus der procentischen Zusammensetzung einer Substanz kein Schluß auf das Aequivalent gezogen werden kann, denn die eben erwähnte Weinsäure könnte auch die Formel $C_8\ H_6\ O_{12}$ oder $C_{16}\ H_{12}\ O_{24}$ haben, so sucht man das Aequivalent durch direkten Versuch zu bestimmen. Ist die zu untersuchende eine Säure, so verbindet man dieselbe mit einer Base z. B. mit Silberoxyd, Bleioxyd oder Baryt, und verbrennt die organische Substanz; im ersten Falle bleibt metallisches Silber, im zweiten ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei, und im dritten kohlensaurer Baryt zurück; aus den Gewichten der Rückstände berechnet man das Aequivalent der organischen Säure.

Beispiel. Wollen wir z. B. das Aequivalent der oben erwähnten Weinsäure aus dem Bleisalze bestimmen, so erhitzen wir eine beliebige vorher genau gewogene Menge desselben, in einem Porzellantiegel, nnd wägen nach dem Verbrennen wieder. Das letzte Wägen giebt uns die Menge des Bleioxydes + Blei; indem wir das Gemenge mit Essigsäure übergießen, löst sich das Bleioxyd auf und das Blei bleibt zurück; man bestimmt die Menge desselben, berechnet die Quantität des zur Bildung von Bleioxyd erforderlichen Sauerstoff und addirt diese Quantität zum Resultate der zweiten Wägung, wodurch man die Menge des Bleioxydes erhält. Diese Menge verhält sich nun zu der Menge der in dem Salz enthaltenen

Weinsäure, wie das Aequivalent des Bleioxyds zu dem Aequivalent der Weinsäure.

1,17 Gr. weinsaures Bleioxyd (erste Wägung) geben nach dem Erhitzen (zweite Wägung) 0,719 Gr. Bleioxyd und Blei; nach dem Behandeln mit Essigsäure (dritte Wägung) 0,21 Gr. Blei; diese Menge Blei erfordert aber 0,014 Gr. Sauerstoff, um Bleioxyd zu bilden; addiren wir diese Zahl zu der bei der zweiten Wägung erhaltenen, so haben wir (0,719 + 0,014) 0,733 für das Bleioxyd, das in 1,17 Gr. weinsaurem Bleioxyd mit 0,437 Gr. Weinsäure verbunden, enthalten war. Durch einfache Proportion berechnen wir nun das Aequivalent der Weinsäure zu 66, denn

$$0{,}733 : 0{,}437 = 111{,}5 : x$$

$$x = 66$$

Aus diesem Aequivalent folgt, daß die Formel der wasserfreien Weinsäure durch $C_4\ H_2\ O_5$, und die der krystallisirten durch $C_4\ H_3\ O_6$ ausgedrückt werden muß, denn:

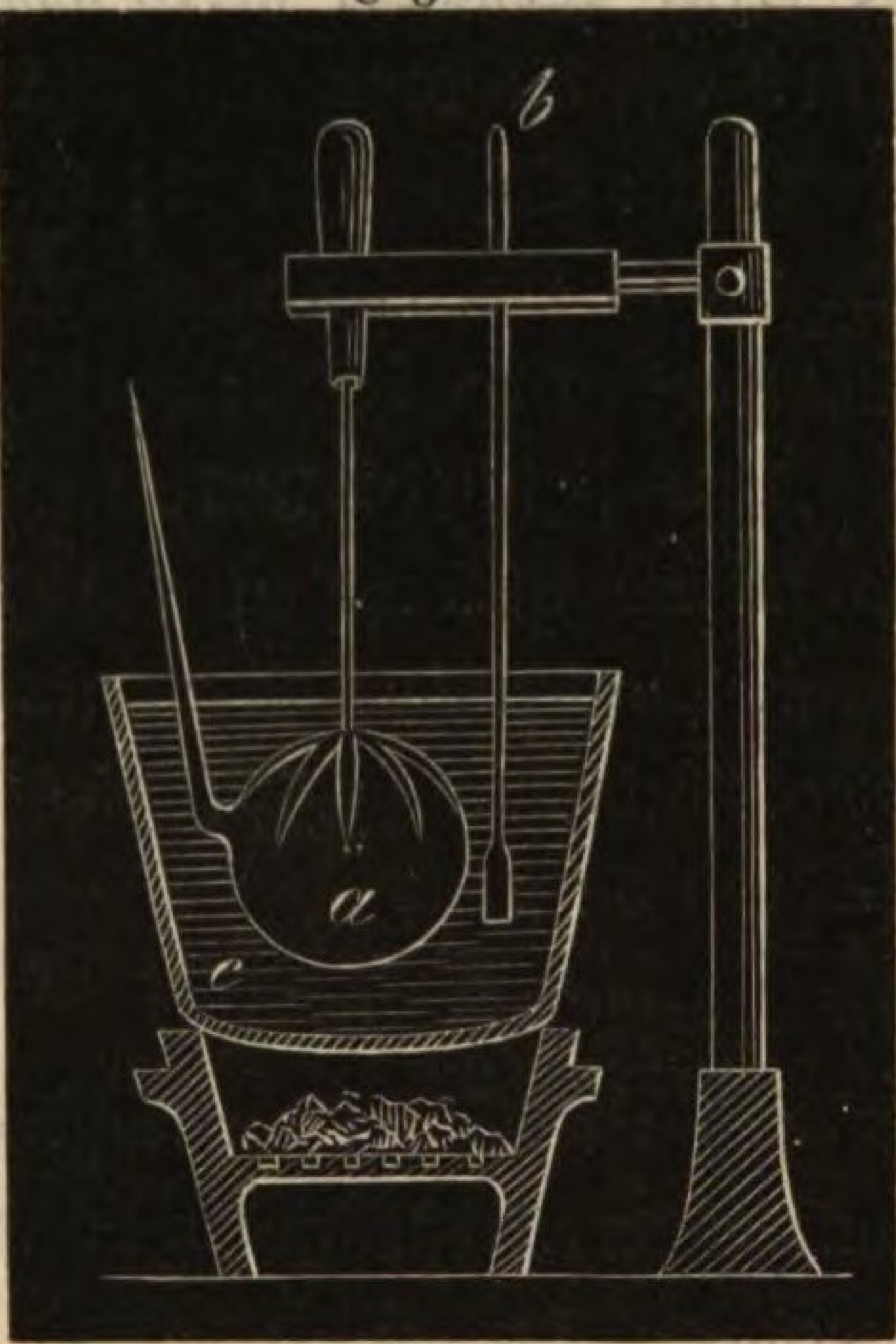
$$\begin{aligned} 4\ C &= 24 \\ 2\ H &= 2 \\ 5\ O &= 40 \\ \hline & 66. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Aequivalentes der organischen Basen leitet man über eine gewogene Menge der Base trocknes salzsaures Gas; aus dem Gewicht der entstandenen salzsauren Verbindung berechnet man das Aequivalent der Base.

Oft kommt es vor, daß man zur Controlle des Aequivalentes der Formel flüchtiger organischer Verbindungen das specifische Gewicht des Dampfes (die Dampfdichte) bestimmt. Um die Dampfdichtigkeitsbestimmung auszuführen, nimmt man einen Glasballon a, wie ihn Fig. 7 zeigt, und wägt denselben mit trockner Luft angefüllt, erwärmt ihn und taucht ihn darauf mit seinem ausgezogenen Ende in die Flüssig- Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger, organischer Verbindungen.

keit, die man dem Versuch unterwerfen will. Während des Erkaltens tritt ein Theil der Flüssigkeit in den Ballon ein. Nachdem

Fig. 7.



dies geschehen ist, befestigt man den Ballon in einem Gefäß c mit Wasser, Oel, Chlorzinklösung oder einer leichtflüssigen Metalllegirung angefüllt, so daß der Ballon sich unter der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, und erhitzt die Flüssigkeit in c bis einige Grad über den Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz. Wenn der Dampf aus der Spitze des Ballons auszuströmen aufhört, schmilzt man die Spitze vor dem Löthrohre zu. Das Thermometer dient zur Bestimmung der Temperatur, die genau notirt wird. Ebenso wird auch der Barometerstand aufgezeichnet. Nachdem der Ballon aus der Flüssigkeit entfernt worden und abgekühlt ist, wägt man ihn von Neuem, bringt das ausgezogene Ende unter Quecksilber und bricht die Spitze desselben ab. Da durch das Abkühlen der Dampf verdichtet worden ist, befindet sich in dem Ballon ein luftleerer Raum, das Quecksilber strömt also mit Heftigkeit ein und füllt den Ballon gänzlich an. Mißt man darauf das Quecksilber in einer graduirten Röhre, so kennt man die Capacität des Ballons und hat demnach alle Bedingungen zur Berechnung der Dampfdichte.

Nehmen wir an, wir hätten die Dampfdichte des Aethers bestimmen wollen. Der Ballon mit Luft habe gewogen 200 Gramme und der bei 45° C. Temperatur und bei einem Luftdrucke von 750 Millimeter zugeschmolzene Ballon 200,857 Gramme. Die Capacität des Ballons habe betragen 0,556 Liter.

Der mit Luft angefüllte Ballon enthält demnach 0,556 Liter Luft, die 0,722 Gramme wiegen. Zieht man dieses Gewicht von dem des mit Luft angefüllten Ballons ab, so bleibt für die Tara des Ballons 199,278 Gramme. Daraus berechnet sich für das Gewicht des Dampfes 1,579 Gramme.

0,556 Liter Aetherdampf bei 45° und 750 Millimeter Barometerstand wiegen folglich 1,579 Gr. Das Volumen dieses Gewichtes ist bei 760 Millimetern Barometerstand = 0,556 Liter und bei 0° = 0,470 Liter. Da nun 0,470 Liter Aetherdampf bei 0° und gewöhnlichem Luftdrucke 1,579 Gr. wiegen, so wird das Gewicht eines Liters unter denselben Umständen = 33,6 Gr. sein. Dividiren wir diese Zahl durch das Gewicht eines Liters Luft = 1,299 Gr., so erhält man als Quotienten die Zahl 2,594 für die Dichte des Aetherdampfes.

Berechnung der Dichte des Aetherdampfes.

Die Formel des Aethers ist $C_4\ H_5\ O$; nun wiegen aber

4 Aeq. Kohlenstoffgas =	$(0,836 \times 4)$	3,344
5 Aeq. Wasserstoffgas =	$(0,1386 \times 5)$	0,6930
1 Aeq. Sauerstoffgas =		1,1093
		5,1463

Bei der chemischen Verbindung findet eine Verdichtung zu zwei Volumen statt, also haben wir für die Dichte eines Volumens

$$\frac{5,1463}{2} = 2,5731$$

Da die gefundene Zahl 2,595 mit der berechneten 2,5731 ziemlich übereinstimmt, so folgt aus der Bestimmung der Dampfdichte, daß die Formel des Aethers $C_4\ H_5\ O$ und nicht das doppelte $C_8\ H_{10}\ O_2$ u. s. w. ist.

I. Abtheilung.

Specielle Chemie.

I. Unmittelbare Producte des Thier- und Pflanzenreichs.

Eintheilung dieser Producte.

Zu den unmittelbaren Producten der organischen Welt gehören der Zellenstoff, die Stärke, das Gummi, der Zucker, das Pektin, die Proteïnsubstanzen (die eiweißartigen Körper) und die leimgebenden Substanzen. Diese Stoffe finden sich allgemein verbreitet und sind die wichtigsten der organischen Chemie. Zu den unmittelbaren Stoffen von weniger allgemeiner Verbreitung, deren Vorkommen sich nur auf gewisse Pflanzen und Thiere beschränkt, gehören die ätherischen Oele und Harze, die Fette, die organischen Säuren, die organischen Basen und die Alkaloïde, die indifferenten Körper und die Farbstoffe. In dieser Reihenfolge werden nun die Körper, welche diese Gruppen bilden, einzeln betrachtet werden.

Zellenstoff $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Zellenstoff.

Der Zellenstoff oder die Cellulose ist derjenige Stoff, welcher das Gewebe der Vegetabilien bildet. In größter Menge findet er sich im Holze und bildet die Holzfaser. Das Holz besteht zum größten Theile aus Zellenstoff, der, je nach dem Alter und der Art des Holzes mit einer größeren oder geringeren Quantität der incrustirenden Substanz überzogen ist. In den Pflanzen ist der Zellenstoff nicht rein, sondern mit Extractivstoffen, Harzen, Salzen u. s. w. gemengt. Wenn man den

Zellenstoff verbrennt, so sind es die letzteren als unorganische Bestandtheile, welche die Asche bilden. Man erhält den Zellenstoff im reinen Zustande, wenn man die Holzfasern mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien behandelt, welche die fremden Bestandtheile ausziehen, die Cellulose aber nicht angreifen. Reiner Zellenstoff, gleichviel, aus welcher Pflanze er dargestellt wurde, hat stets die Zusammensetzung $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$. Wir sehen aus dieser Formel, daß der Zellenstoff isomer mit der Stärke, dem Dextrin und dem Inulin ist. Der Zellenstoff im reinen Zustande ist von weißer Farbe, geruch- und geschmacklos und etwas schwerer als Wasser; er löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in verdünnten Säuren und Alkalien. Starke Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, verwandeln den Zellenstoff zuerst in Dextrin und dann in Krümelzucker. Salpetersäure verhält sich ähnlich; durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung wird Oxalsäure erzeugt. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Zellenstoff das Pyroxylin oder die Schießbaumwolle. — Die oben erwähnte incrustirende Substanz ist dem Zellenstoff ähnlich, jedoch in ihrer Zusammensetzung von demselben unterschieden. Der Uebergang von dem Zellstoff zur Stärke bildet eine Substanz, die von Schleiden in den Samenlappen mehrerer Pflanzen beobachtet worden ist; diese Substanz wurde Amyloïd genannt; sie hat die Eigenschaft von Jod gebläut zu werden.

Der Zellenstoff wird, wenn er in nicht vollkommen ausgebildetem Zustande, wie in dem isländischen Moose vorhanden ist, als Nahrungsmittel wie die Stärke angewendet. In langen Faden oder Büscheln bildet er den Lein, den Hanf, die Brennesselfäden und die Wolle, welche Substanzen zur Fabrikation der Gewebe, des Papiers und der Schießbaumwolle dienen. Die Anwendung des Zellenstoffs als Holz ist bekannt. Anwendung des Zellenstoffs.

Stärke $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Vorkommen der Stärke.

Die Stärke findet sich in der Natur ungemein häufig verbreitet; in größerer Menge kommt sie in den Cerealien, den Leguminosen, dem Stamme mehrerer Palmen u. s. w. vor. Während der Vegetation verschwindet die Stärke und geht durch die Einwirkung eines eigenthümlichen Stoffes der Diastase in Dextrin und Zucker über.

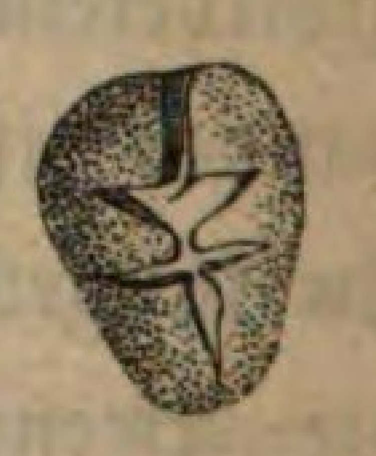
Eigenschaften der Stärke.

Die Stärke oder das Amylum besteht aus glänzenden, weißen, zwischen den Fingern knirschenden Körnchen. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Körnchen meist eiförmig und zeigen in der Mitte einen Kern, der mit concentrischen Schichten umgeben ist. Die Form und Größe der Kügelchen ist je nach der Pflanze, aus welcher man die Stärke genommen hat, sehr verschieden. Beifolgende Zeichnung (Fig. 8.) zeigt verschiedene Arten von Stärkemehlkügelchen. 1, 2 und 3 sind Kügelchen aus der Kartoffel, 4 und 5 aus der Canna gigantea und 6 aus der Sagopalme. Die Größe dieser Körnchen differirt von $^1/_{60}$ — $^1/_{600}$ Linien im Durchmesser. Ihr specif. Gewicht = 1,53. In kaltem Wasser sind die Kügelchen nicht löslich. Mit heißem Wasser übergossen quellen dieselben auf; es platzen die Schichten (Fig. 9), die schwammige, voll Wasser gesogene Masse bildet den Kleister. Bringt man den Kleister auf Löschpapier, so zieht sich das Wasser in dasselbe und es bleibt die Stärke zurück. Der Kleister besteht daher nicht aus einer Auflösung der Stärke im Wasser. Durch längeres Kochen mit Wasser kann ein Theil Stärke in 50 Th. kochendem Wasser gelöst werden.

Fig. 8.



Fig. 9.



Beim Erkalten scheidet sich ungefähr die Hälfte der Stärke wieder ab. Wenn man Stärke mit starker Kalilauge übergießt, so bildet sich eine gallertartige, in Wasser lösliche Verbindung, aus der die Stärke durch Säuren wieder abgeschieden wird. Behandelt man Stärke mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ebenfalls eine Gallerte, aus welcher sich durch Wasser eine explosive Verbindung, das Xyloïdin abscheidet, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Mit Jod verbindet sich die Stärke zu einer blauen Verbindung, der Jodstärke, mit Brom zu einer braunen, der Bromstärke. Eine mit Jod blaugefärbte Stärkelösung verliert ihre Farbe, wenn sie bis nahe zum Sieden erhitzt wird, beim Erkalten kommt die Farbe wieder zum Vorschein; wird das Erhitzen mehrere Male wiederholt, so bleibt die Verbindung auch nach dem Erkalten farblos. Diese Entfärbung beruht auf der Bildung von farblosem Jodwasserstoff und farbloser Jodsäure ($5\,\dot{H}O + 6\,J = JH + JO_5$). Die Stärke wird aus ihrer wässrigen Lösung durch Kalk- und Barytwasser so wie durch Alkohol gefällt. Die Stärke verbindet sich in Form von Kleister mit einer siedenden Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig). Verdünnte Salpetersäure verwandelt die Stärke beim Sieden in Oxalsäure. Durch die Einwirkung verdünnter siedender Schwefelsäure bildet sich aus der Stärke Dextrin und dann Krümelzucker, dasselbe geschieht durch die Diastase. Je nach der Pflanze, die uns Stärke liefert, unterscheidet man mehrere Arten von Stärkemehl, die sich wohl durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, die chemischen Eigenschaften aber sämmtlich gemein haben. Diese verschiedenen Arten von Stärke sind: Das Weizenstärkemehl, das Kartoffelstärkemehl, die Tapioka von Jatropha manihot, das Pfeilwurzelmehl oder Arrow-root von der Maranta indica und der Sago von der Sagopalme.

Um aus den Cerealien die Stärke abzuscheiden, wird das Getreide grob gemahlen und mit Wasser eingeweicht, bis die ge- Gewinnung der Stärke.

schroteten Körner mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerdrückt werden können. Darauf werden die Körner mit Wasser in Säcken so lange zerdrückt, als das Wasser noch trübe durchläuft. Aus der trüben Flüssigkeit setzt sich mit der Zeit das Stärkemehl mit Kleber verunreinigt ab; indem man die Flüssigkeit einige Zeit lang auf dem Satze stehen läßt, tritt Gährung ein, durch welche ein kleiner Theil des Stärkemehls in Milchsäure verwandelt und der Kleber gelöst wird. Das durch nochmaliges Waschen mit Wasser gereinigte Stärkemehl wird getrocknet. — Die Darstellung der Stärke aus den Kartoffeln geschieht dadurch, daß man die Kartoffeln zerreibt und auf einem Haarsiebe mit Wasser knetet, bis das Wasser farblos abläuft. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke schnell ab.

Anwendung der Stärke. Die Stärke ist eine der nützlichsten Substanzen, sie ist das gebräuchlichste Nahrungsmittel, das wir in Form von Brot und den sogenannten Mehlspeisen genießen. Sie bildet ferner denjenigen Körper, aus welchem sich durch die Einwirkung gewisser Agentien Zucker und Alkohol erzeugt; sie ist also die erste Substanz zu Erzeugung von Bier, Branntwein, Wein u. s. w. Die Stärke wird außerdem als Substanz angewendet als Kleister zum Stärken der Wäsche, zum Leimen des Papiers, zum Appretiren u. s. w.

Dextrin. Das Dextrin $C_{12}H_{10}O_{10}$ entsteht aus der Stärke durch Erhitzen bis auf 150°, durch die Einwirkung von Säuren und von Diastase. Es erscheint als eine amorphe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die sich im Wasser leicht löst, in absolutem Alkohol und Weingeist von 80% aber unlöslich ist. Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt das Dextrin Oxalsäure und keine Schleimsäure, es wird ferner aus seinen Lösungen durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Durch beide Reactionen unterscheidet es sich von dem Gummi. Das Dextrin kann durch Hefe nicht in Gährung gebracht werden, durch Diastase und verdünnte Säuren wird es aber in Krümelzucker übergeführt. Seinen

Namen hat das Dextrin von seiner Eigenschaft, die Polarisationsebene beträchtlich nach rechts (dexter) abzulenken. — Man stellt das Dextrin dar, indem man 100 Th. Stärkemehl, 20 Th. Schwefelsäure und 28 Th. Wasser bis auf 93° erhitzt und die Lösung nach dem Filtriren mit Alkohol fällt. Im Großen neutralisirt man die Schwefelsäure durch Kreide und dampft die vom schwefelsauren Kalke abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Das durch Rösten der Stärke dargestellte unreine, bräunliche Dextrin führt den Namen Leiocome. Das Dextrin ist ein Bestandtheil des Bieres und Brotes; es findet ferner Anwendung in der Kattun- und Seidendruckerei als Verdichtungsmittel, in der Appretur u. s. w.

Außer der gewöhnlichen Stärke finden sich in einigen Pflanzen zwei besondere Stärkemehlsorten, die sich von jenen wesentlich unterscheiden. Diese Stärkemehlarten sind das Inulin und das Lichenin.

Das Inulin, das Alantstärkemehl findet sich in der Alantwurzel (Inula Helenium), in den Wurzelknollen der Georginen (Dahlia variabilis), des Erdapfels, des Löwenzahns und in der Wurzel der meisten Syngenesisten. Es erscheint als weißes Pulver, ist ohne Geruch und Geschmack, klebt an den Zähnen und an feuchtem Papier, zertheilt sich in kaltem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und löst sich in kochendem Wasser vollständig. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten wieder unverändert aus. Durch längeres Kochen mit Wasser geht das Inulin in nicht krystallisirten Zucker über. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es kein Xyloïdin, mit verdünnter bildet sich Oxalsäure und Zuckersäure. Durch Jod wird das Inulin vorübergehend gelb oder braun gefärbt. Mit Alkalien behandelt, bildet es eine eigenthümliche Säure, die Glucinsäure, bei Zutritt der Luft Apoglucinsäure. — Man erhält das Inulin aus den Wurzeln, indem man dieselben mit Wasser auskocht, aus

Inulin. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

der Lösung scheidet sich das Inulin beim Erkalten aus. Aus dem Alantwurzelextract erhält man das Inulin durch Ausziehen mit kaltem Wasser. Marquart nennt das auf kaltem Wege ausgeschiedene Inulin Synantherin, das aus der siedenden Lösung aber Sinistrin, weil letzteres die Polarisationsebene nach links dreht.

Lichenin $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Das Lichenin oder das Moosstärkemehl kommt in der isländischen Flechte (Cetraria islandica) und in vielen anderen Flechtenarten vor; es ist nicht wie die gewöhnliche Stärke in den Zellen abgelagert, sondern bildet eine homogene, zwischen den Zellen vertheilte, aufgequellte Masse. Das durch Kochen gelöste Lichenin wird durch Jod braun oder grünlich gefärbt. Die aus der Lösung durch Alkohol gefällte Substanz wird durch Jod gebläut. Das Lichenin unterscheidet sich von der gewöhnlichen Stärke dadurch, daß es sich mit Wasser in zwei verschiedenen Zuständen verbindet. In ihrem natürlichen Zustande wird die Moosstärke durch Jod gebläut und quillt in kaltem Wasser nur auf, in heißem löst sie sich und bildet eine Gallerte, welche durch Jod nicht mehr gebläut wird; wird der Gallerte durch Alkohol das Wasser entzogen, so geht die Moosstärke in ihren natürlichen Zustand über. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen verliert sie ihre Eigenschaft zu gelatiniren gänzlich. — Aus der isländischen Flechte erhält man das Lichenin, indem man derselben zuerst durch Behandeln mit kohlensaurem Kali einen bittern Stoff entzieht und dann mit Wasser auskocht. — Die Licheningallerte wird als Nahrungs- und als Arzneimittel angewendet.

Gummi.

Vorkommen des Gummi.

Das Gummi ist ebenfalls ein sehr verbreiteter Pflanzenbestandtheil; wahrscheinlich bildet es sich in den Pflanzenzellen und schwitzt durch die Wände derselben hindurch. Zuweilen sam-

melt es sich in solcher Menge an, daß es ausfließt, wenn die Rinde aufspringt; dies ist z. B. bei unsern Kirschbäumen der Fall. Von den natürlichen Gummisorten unterscheidet man besonders zwei Arten, welche beide mit Wasser schleimige Flüssigkeiten bilden, aus denen sie durch Alkohol gefällt werden; diese beiden Gummisorten unterscheiden sich aber dadurch von einander, daß die eine sich im Wasser löst, die andere darin nur aufquillt. Die erste Art ist das Arabin oder Acacin, die zweite aufquellende wird durch die beiden Substanzen Bassorin und Cerasin gebildet.

Das Arabin oder Acacin. Das Gummi arabicum, welches aus mehreren Acaciensorten ausfließt, z. B. der Acacia vera, A. arabica, A. Senegal, und an der Luft erhärtet, erhält das reinste Arabin. Es bildet eine weiße, feste, durchscheinende, amorphe Masse, die ohne Geruch, von fadem Geschmack, sich nicht in Alkohol, leicht aber im Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit (mucilago gummi arabici) löst. Das spec. Gewicht des Arabins = 1,4—1,9. Im reinen Zustande erweicht es bei 182° und läßt sich in Fäden ziehen; bei stärkerer Hitze bläht es sich auf und wird gänzlich zersetzt. Gegen die Alkalien und die alkalischen Erden verhält sich das Gummi als schwache Säure. Die wässrige Lösung des Arabins wird nach einiger Zeit durch kieselsaures Kali, sogleich durch basischessigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd weiß gefällt. Boraxlösung und eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd giebt mit Arabinlösung eine dicke Gallerte. Fällt man Kupfervitriollösung durch kalihaltige Gummilösung, so entsteht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen nicht schwarz wird. Durch Erhitzen einer Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Krümelzucker; durch die Einwirkung von Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Schleimsäure. Man wendet das arabische Gummi als Heilmittel, als Klebmittel, in der Wassermalerei, zur Tintenfabrikation u. s. w. an.

Arabin $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Das Cerasin findet sich mit Arabin verbunden in dem

Cerasin.

Kirschgummi; indem man das letztere mit kaltem Wasser behandelt, bleibt das Cerasin zurück. Es löst sich nicht im Wasser, sondern bildet mit demselben nur eine wenig schleimige Flüssigkeit, in der das Cerasin suspendirt enthalten ist. Diese Flüssigkeit giebt mit Zinnchlorid eine dichte Gallerte, erzeugt aber mit kieselsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen Niederschlag.

Bassorin. Das Bassorin oder der Pflanzenschleim bildet den Uebergang von dem Gummi zur Stärke. Es kommt in den meisten Pflanzen vor; in größerer Menge findet es sich in den Quittenkernen, dem Flohsamen (Plantago Psyllium), dem Leinsamen, dem Salep und vor allem aber in Tragantgummi (Astragalus verus et creticus). Das Bassorin bildet eine durchscheinende, hornähnliche Masse, die sich im Wasser nicht löst, sondern darin nur zu einer voluminösen Gallerte aufquillt. Einige Arten des Pflanzenschleims geben aber mit Wasser Flüssigkeiten, die sich als Auflösungen betrachten lassen. Fast immer enthält das unreine Bassorin Amylumkörnerchen, die unter dem Mikroskope und durch die blaue Färbung, welche in der siedenden Lösung durch Jod hervorgebracht wird, erkannt werden. Das Bassorin erleidet durch die Einwirkung verdünnter Säuren dieselbe Metamorphose, wie das Arabin.

Zucker.

Vorkommen und Arten des Zuckers. Der Zucker kommt häufig im Pflanzenreiche, seltener im Thierreiche vor. Die Haupteigenschaften des Zuckers, die alle Zuckerarten gemein haben, sind der süße Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Zersetzbarkeit in der Hitze und die Eigenschaft, durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure verwandelt zu werden. Von letzterer Eigenschaft ist der Milchzucker ausgenommen. Die meisten Zuckerarten können unter dem Einfluß gewisser Agentien in Krümelzucker übergehen und sind dann der geistigen Gährung fähig. Diese verschiedenen Zucker=

arten sind: der Rohrzucker, der Krümel- oder Traubenzucker, der Schleimzucker, der Milchzucker, der Mannazucker und das Glycirrhizin.

Der Rohrzucker, Ahornzucker, Runkelrübenzucker findet sich im Safte des Zuckerrohres, der Ahornarten, der Runkelrübe, in den Mohrrüben, in der Eibischwurzel u. s. w. Gleichviel aus welcher Pflanze dieser Zucker erhalten worden ist, zeigt er folgende Eigenschaften. Er erscheint entweder in weißen oder gelben bis gelbbraunen, geschobenen vier- und sechsseitigen Säulen krystallisirt (weißer oder gelber Kandiszucker), oder als ein Aggregat kleiner Krystalle (Hutzucker). Sein spec. Gewicht = 1,606. Der Rohrzucker ist von sehr süßem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser; in absolutem Alkohol ist er nur schwierig löslich. Beim Schlagen oder Zerbrechen leuchtet der Zucker im Dunklen; er läßt sich leicht in Pulver verwandeln, das Pulver ist in Wasser weniger löslich, als der Zucker in Stücken, es zeigt ferner einen unangenehmen Geschmack und brenzlichen Geruch. Aus der concentrirten wässrigen Lösung setzt sich der Zucker in Krystallen ab. Wird der Zucker längere Zeit gekocht, so verliert er die Fähigkeit zu krystallisiren. Wenn man Zucker vorsichtig bis auf 160° erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer nicht krystallisirbaren Masse, dem sogenannten Gerstenzucker erstarrt. Bis auf 210—220° erhitzt, nimmt der Zucker eine braune Farbe an, bläht sich auf und verwandelt sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Caramel $C_{12}H_9O_9$, eine schwarze poröse Masse, die sich in Wasser und verdünntem Alkohol löst. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt der Zucker die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation, bestehend aus Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und es bleibt eine sehr voluminöse Kohle (Zuckerkohle) zurück. Der Rohrzucker verbindet sich mit einigen Basen, und wird durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker und Humussubstanz verwandelt. Durch Kochen mit

Rohrzucker. $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$. Vorkommen und Eigenschaften.

verdünnten organischen Säuren verliert der Rohrzucker seine Krystallisationsfähigkeit und geht in nicht krystallisirbaren Zucker über. Eine Auflösung mit Zucker geht mit Kälberlaab zusammengebracht, in die Milchsäuregährung; mit Casein bei einer Temperatur von 25—30° unter Kohlensäure und Wasserstoffentwickelung in die Buttersäuregährung über. Das Drehungsvermögen des Rohrzuckers = + 33°.

Darstellung des Rohrzuckers.

Der ausgepreßte Saft des Zuckerrohres wird mit Kalk neutralisirt und bis zum Sieden erhitzt, damit das in dem Saft enthaltene Eiweiß coagulire und als Schaum ausgeschieden werde. Darauf wird die Flüssigkeit abgedampft, bis sie ein specif. Gewicht von 1,2 zeigt; die erkaltete Flüssigkeit bleibt einige Zeit lang stehen, damit sich alle Unreinigkeiten absetzen, die von dem Bodensatze klar abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Krystallisationspunkte, bis zum Spinnen des Syrups abgedampft; diesen Zeitpunkt erkennt man, daß ein Tropfen sich zwischen den Fingern in lange Faden ziehen läßt. Den eingedickten Saft läßt man krystallisiren; die überstehende, nicht krystallisirbare Flüssigkeit wird abgegossen und bildet den gewöhnlichen Syrup oder die Melasse. Der krystallisirte Zucker führt den Namen Rohrzucker, Moscovade, Cassonade. — Auf ähnliche Weise gewinnt man in Nordamerika aus dem Zuckerahornsafte den Rohrzucker. Die bei uns in Deutschland sehr gebräuchliche Runkelrübenzuckerfabrikation geschieht, indem man die Runkelrüben, welche ungefähr 10,5 pr. Ct. Zucker enthalten, entweder im getrocknetem Zustande mit Wasser auszieht, oder die Rüben, ohne vorhergehendes Trocknen reibt, auspreßt, den Saft mit Kalkmilch kocht, abdampft, klärt und krystallisiren läßt. Alle diese Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, weil der Runkelrübensaft sehr leicht in die geistige und Milchsäuregährung übergeht. — Der auf diese Weise erhaltene Rohrzucker enthält immer noch Unreinigkeiten, welchen er seine

gelbe oder bräunliche Farbe verdankt; diese fremden Stoffe werden dem Zucker durch die Raffination entzogen. Zu diesem Zwecke wird der Rohrzucker in Kalkwasser gelöst, mit thierischer Kohle (Knochenkohle) entfärbt und darauf mit Eiweiß oder mit Ochsenblut geklärt. Das Klären beruht zum Theil auf einem mechanischen Proceß.

Das Klären.

Indem man das Eiweiß oder das Blut, das zum großen Theil ebenfalls aus Eiweiß besteht, in der zuckerhaltigen Flüssigkeit durch Umrühren fein zertheilt, ist es in derselben, wie im aufgelösten Zustande enthalten; erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so coagulirt das Eiweiß nach und nach, und strebt auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zu vereinigen; indem dies eben geschieht, werden, während des Coagulirens, alle fremdartigen Stoffe von dem Eiweiß eingehüllt und der Flüssigkeit entzogen. Das Eiweiß bildet mit den Unreinigkeiten auf der Oberfläche der Flüssigkeit den Schaum, die Flüssigkeit selbst aber ist geklärt worden.

Krystallisiren des Zuckers.

Die geklärte Flüssigkeit wird bis zum Krystallisationspunkte abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Das Verfahren ist hierbei etwas verschieden, je nachdem man eine regelmäßige, oder eine gestörte Krystallisation erzielen will. Im ersteren Falle gießt man die dicke Flüssigkeit in kupferne Krystallisirgefäße, welche mit paralelllaufenden Fäden durchzogen sind; an diesen Fäden und den Seitenwänden setzen sich regelmäßige Krystalle ab, die, je nach der verschiedenen Reinheit der Zuckerlösung, farblos oder gelb bis gelbbraun gefärbt sind (Kandiszucker). Die gestörte Krystallisation ist die bei weitem gebräuchlichere; zu diesem Zwecke dampft man die Zuckerlösung ab und bringt dieselbe dann in große kupferne Behälter, die Kühler, in welchen der Syrup bis zur Bildung körniger Krystalle umgerührt wird. Diese krystallinische Masse wird darauf in irdene Formen gebracht, welche an einem warmen Orte stehen, umgekehrte Kegel darstellen, und in der Spitze eine Oeffnung haben; die

erstarrende Masse wird von Zeit zu Zeit mit einem Stabe umgerührt, um die Bildung großer Krystalle zu verhüten. Nach dem Erstarren fließt aus der Spitze ein dunkler Syrup ab; um denselben vollständig aus der Zuckermasse zu entfernen, gießt man entweder etwas reinen Zuckersyrup darüber, welcher den braunen Syrup verdrängt, oder man bedeckt den Zucker mit einem dünnen Thonbrei, dessen Wasser auf gleiche Weise verdrängend, wie der Zuckersyrup einwirkt. Die Zuckerbrote oder Zuckerhüte werden aus den Formen genommen, an der Oberfläche durch Abdrehen gereinigt und dann getrocknet. Je nach dem Grade der Reinheit wird der raffinirte Zucker Lumpen-, Melis-, Raffinade- und Canarienzucker genannt.

Der Krümel- oder Traubenzucker. $C_{12} H_{12} O_{12}$. Vorkommen und Bildungsweise.

Der Krümelzucker, Stärkezucker, Traubenzucker oder die Glücose findet sich in der Natur häufiger als der Rohrzucker, weil die meisten Pflanzensäfte, in welchen sich Zucker vorfindet, organische Säuren enthalten, die wahrscheinlich die Umbildung des ursprünglichen vorhandenen Rohrzuckers in Krümelzucker veranlaßt haben. Er findet sich ferner im Honig, der zum größten Theil aus Krümelzucker besteht; da der Nektar der Blumen, aus welchen die Bienen ihre Nahrung nehmen, Rohrzucker enthält, so ist die Umwandelung desselben in dem Körper der Bienen jedenfalls durch die Gegenwart einer Säure, vielleicht der Ameisensäure, bewirkt worden. Außerdem kommt der Krümelzucker in dem Harne der Harnruhrkranken vor. Auf künstlichem Wege bildet er sich, wenn Stärke, Holzfaser, Rohrzucker, Milchzucker, Inulin und Gummi mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, oder wenn man Stärkemehl mit Malz oder mit Diastase zusammenbringt.

Eigenschaften.

Der Krümelzucker erscheint in kleinen weißen Körnern oder, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten, in harten, durchscheinenden, vierseitigen Tafeln oder Würfeln und enthält 2 Aeq. Krystallwasser. Er löst sich in $1^1/_2$ Th. kaltem Wasser und in jeder Menge siedendem. Die Lösung ist aber min-

der süß als die des Rohrzuckers. Der Krümelzucker schmilzt bei 100° und verwandelt sich bei 140° in Caramel. Das Drehungsvermögen des Krümelzuckers = + 33°. Er ist die einzige gährungsfähige Zuckerart; bei Gegenwart eines geeigneten Fermentes, der Hefe, zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure:

$$\underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{4CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}$$

Salpetersäure verhält sich wie gegen Rohrzucker. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Krümelzucker die Zuckerschwefelsäure; mit concentrirter Kalilösung bilden sich nach Péligot zwei Säuren, die Glucinsäure und die Melasinsäure.

Aus der Stärke läßt sich der Krümelzucker darstellen, indem man 100 Th. derselben mit 400 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure 36—40 Stunden oder mit 10 Th. Schwefelsäure 7—8 Stunden lang kocht. Die Säure wird mit Kreide (CaO, CO_2) neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abgedampft; der Krümelzucker scheidet sich aus dieser Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallen ab. Auf ähnliche Weise stellt man diesen Zucker aus Trauben dar. Aus dem Honig gewinnt man den Krümelzucker, indem man den Honig mit Alkohol behandelt, welcher eine andere in dem Honig enthaltene Zuckerart, den Fruchtzucker auflöst, und den Krümelzucker ungelöst zurückläßt; letzterer wird durch Auflösen, Kochen mit Kohle oder Klären mit Eiweiß gereinigt. Darstellung des Krümelzuckers.

Sowohl der Rohrzucker, als auch der Krümelzucker verbinden sich mit Basen und mit gewissen Salzen zu den Saccharaten. Unter diesen ist die interessanteste die Verbindung des Krümelzuckers mit dem Kochsalze, welche man erhält, indem man eine concentrirte Krümelzuckerlösung mit Kochsalz sättigt und der freiwilligen Verdunstung überläßt; es scheidet sich zuerst Kochsalz und dann die Verbindung $NaCl + 2C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ aus. Verbindungen des Krümelzuckers mit Basen.

Die Anwendung vorstehender beider Zuckerarten ist bekannt.

Schleimzucker.

Der Schleimzucker oder Fruchtzucker. Alle diejenigen Zuckerarten, welche nicht krystallisiren und den poralisirten Lichtstrahl nach links ablenken, werden unter dem gemeinschaftlichen Namen Schleimzucker oder Fruchtzucker begriffen; ihre Unterschiede sind noch nicht vollständig ermittelt. Der Fruchtzucker findet sich in den süßen Früchten in Verbindung mit Krümelzucker; der flüssige Theil des Honigs besteht wesentlich aus dieser Zuckerart. Eine gewöhnliche Zuckerlösung wird, wenn sie sich selbst überlassen bleibt, nach einiger Zeit sauer und die Lösung enthält fast nur Fruchtzucker. Das Drehungsvermögen dieser Zuckerart $= -14^0$. Im Wasserbade verliert der Fruchtzucker sein Wasser, an der Luft zieht er es aber wieder an und geht in krystallisirten Krümelzucker über.

Pilzzucker. $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der Pilzzucker oder Schwammzucker kommt in dem Mutterkorne und mehreren Schwämmen vor; er krystallisirt in vierseitigen Säulen, löst sich leicht im Wasser und kann durch Uebergehen in Krümelzucker bei der Gährung Alkohol und Kohlensäure liefern.

Milchzucker. $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der Milchzucker findet sich nur in der Milch der Säugethiere. Die Milch besteht aus einer Auflösung einer geringen Quantität verschiedener Salze, des Milchzuckers und Caseïn-Natrons, welche mit einer großen Menge kleiner Fettkügelchen gemengt ist. Wenn die Milch ruhig stehen bleibt, so scheidet sich auf

Die Milch.

ihrer Oberfläche eine dickliche Masse, der Rahm oder die Sahne ab, während eine dünnere, wässrige Milch zurückbleibt; der Rahm besteht wesentlich aus Butter, Caseïn und Wasser; die zurückbleibende Milch enthält außer einer kleinen Menge Butter Salze, Caseïn und Milchzucker gelöst. Setzt man zu der Milch etwas Laab oder eine geringe Quantität einer Säure, oder läßt man die Milch sauer werden, was durch Bildung von etwas Milchsäure, auf Kosten eines kleinen Theils des Milchzuckers unter Mit-

wirkung des Caseïn als Ferment vor sich geht, so wird durch die vorhandene Säure die Caseïn-Natronverbindung zerstört und das Caseïn scheidet sich in Flocken ab. Man sagt, die Milch gerinnt. Das ausgeschiedene Caseïn dient zur Käsefabrikation. Die von dem Caseïn abgeschiedene Flüssigkeit heißt Serum oder Molken; sie enthält wesentlich Milchzucker; durch Abdampfen dieser Molken wird der Milchzucker krystallinisch dargestellt.

Eigenschaften des Milchzuckers.

Der Milchzucker krystallisirt mit einem Aeq. Wasser in rhombischen Säulen, welche zwischen den Zähnen knirschen, nur wenig süß schmecken und ein specif. Gewicht von 1,5 haben. Er löst sich in 6 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Wasser, aber nicht in Alkohol. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt er Schleimsäure und Oxalsäure. Das Drehungsvermögen des Milchzuckers ist dem des Krümelzuckers (+ 33°) gleich. Der Milchzucker kann nicht in die geistige, wohl aber in die Milchsäure- und bei geeigneter Temperatur in die Buttersäuregährung übergehen. Durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und einiger organischer Säuren geht der Milchzucker aber in Krümelzucker über und ist deßhalb indirect gährungsfähig. — Der Milchzucker wird in der Medicin, besonders in der homöopathischen, angewendet.

Mannit. $C_6H_7O_6$.

Mannit oder Mannazucker; dieser Körper macht einen Bestandtheil der Manna aus, findet sich aber auch in mehreren anderen Pflanzensubstanzen, wie z. B. in den Mohrrüben, dem Sellerie, vielen Schwämmen, Algen, ferner in dem Honigthau, und bildet sich bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure. Man stellt den Mannit aus der Manna dar, indem man dieselbe mit siedendem Alkohol auszieht; beim Erkalten setzt sich der Mannit ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Er erscheint in reinem Zustande in weißen Prismen oder Nadeln, von schwach süßem Geschmacke, die sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem lösen. Bei 166° schmilzt er unverändert und erstarrt bei 162°; er ist der Gährung nicht fähig, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und

Zuckersäure und erzeugt mit Arseniksäure eine ziegelrothe Färbung. Er löst Bleioxyd auf. In der Bleiverbindung hat der Mannit die Formel $C_6 H_5 O_4$. Mit der Schwefelsäure bildet der Mannit eine gepaarte Säure: die Mannitschwefelsäure.

Glycirrhizin. $C_{16}H_{12}O_6$.

Das Glycirrhizin ist der süße Stoff aus der Wurzel von Glycirrhiza glabra und echinata, welcher besonders in dem Lakritzensaft, dem trocknen Extract dieser Wurzel enthalten ist. Er kann nicht in Krümelzucker übergeführt werden und wird deßhalb nun uneigentlich, eben so wie der Mannit, zu den Zuckerarten gerechnet.

Unterscheidung der verschiedenen Zuckerarten.

Häufig ist es von Wichtigkeit zu erfahren, ob eine Zuckerart mit einer andern gemengt sei; das Drehungsvermögen der Zuckerarten giebt uns ein gutes Mittel an die Hand, dieselben von einander zu unterscheiden; zur Bestimmung des Drehungsvermögens dient der Polarisationsapparat, welcher hier nicht näher beschrieben werden kann. Für die wichtigsten Zuckerarten findet man folgendes Verhältniß in Bezug auf ihr Drehungsvermögen.

Rohrzucker + 42°.
Krümelzucker + 33°.
Fruchtzucker — 14.
Milchzucker + 33°.
(Dextrin + 86°.)

Das Verhalten dieser Körper zu schwefelsaurem Kupferoxyd unter Zusatz von Kali dient ebenfalls dazu, sie zu unterscheiden. Setzt man zu einer Kupfervitriollösung Kali, so scheidet sich grünlich blaues Kupferoxydhydrat aus, das sich beim Erwärmen in schwarzes Kupferoxyd umwandelt. Ist in der Lösung Rohrzucker enthalten, so färbt sie sich auf Zusatz von Kali intensiv blau; sie läßt sich selbst bei Gegenwart von überschüssigem Kali kochen, ohne daß sich Kupferoxydul ausscheidet; die Ausscheidung findet erst nach langem Kochen statt. Versetzt man aber eine Lösung von Krümelzucker und Kali so lange mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, bis das ausgeschiedene Kupfer-

oxydhydrat wieder aufgelöst worden ist, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald eine Ausscheidung von Kupferoxydul statt. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich sogleich Kupferoxydul aus. Auf diese Weise kann $^1/_{1000}$ Krümelzucker in einer Flüssigkeit noch deutlich nachgewiesen werden. Milchzucker verhält sich wie Krümelzucker. Um die Verfälschung der Melasse mit Stärkesyrup zu ermitteln, wird eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali angewendet. Erhitzt man eine siedende Lösung dieses Salzes mit reiner Melasse, so wird die Chromsäure unter heftiger Reaktion reducirt. Stärkesyrup verhält sich zu dieser Lösung ganz indifferent und verhindert, wenn er der Melasse zu $^1/_3$—$^1/_8$ beigemischt ist, die Reaktion auf die letztere.

Das Pektin.

Das Pektin oder die Pflanzengallerte $C_{64}H_{48}O_{64}$ gehört zu den Pflanzenkörpern, die sich am häufigsten finden, es kommt wahrscheinlich in jeder Pflanze vor. Nächst den Proteïnsubstanzen sind wohl über keinen Körper so verschiedene Ansichten aufgestellt worden, als über das Pektin. Der Grund mag wohl darin liegen, daß das Pektin, ebenso wie das Albumin, als saftige amorphe Masse denjenigen Zustand zeigt, in welchem die Materie am leichtesten den Einflüssen der Agentien ausgesetzt ist. Nach Fremy's neuesten Untersuchungen existirt in dem Pflanzengewebe und vorzüglich in dem Fleische der Früchte und Wurzeln eine in Wasser unlösliche Substanz, die Pektose, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, unter dem Einflusse der schwächsten Säuren in Pektin umgewandelt zu werden. Das Pektin findet sich nach Fremy nur in reifen und reifenden Früchten. Um es darzustellen, preßt man den Saft reifer Früchte aus, filtrirt, fällt den Kalk mit Oxalsäure, die eiweißartige Substanz mit Gerbsäure und das Pektin mit Alkohol. Das getrocknete Pektin

Pektin.

ist weiß, amorph, in Wasser löslich, durch Alkohol, aber nicht durch Bleizuckerlösung fällbar. Alkalien und alkalische Salze, so wie ein eigenthümliches Ferment, die Pektase, verwandeln es augenblicklich in Pektinsäure. (Siehe Pektinsäuregährung.) Läßt man eine wässrige Pektinlösung einige Stunden lang sieden, so verwandelt sich das Pektin in Parapektin, das mit dem Pektin isomer ist, durch Bleizuckerlösung aber gefällt wird. Läßt man Parapektin mit verdünnten Säuren sieden, so verwandelt es sich in einen Körper mit sauren Eigenschaften in das Metapektin, dessen wesentlicher Charakter darin besteht, daß es durch Chlorbaryum gefällt wird, welches Reagens auf Pektin und Parapektin ohne alle Einwirkung ist.

Proteïnsubstanzen.

Vorkommen und Eigenschaften im Allgemeinen.

Die Proteïnsubstanzen kommen sowohl im Pflanzenreiche, wie im Thierreiche vor; während sie aber im ersteren, obgleich außerordentlich verbreitet, in Bezug auf ihre Quantität nicht mit den vorhergehenden Substanzen verglichen werden können, bildet diese Gruppe von Verbindungen die vorherrschenden Bestandtheile des thierischen Organismus. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und enthalten außerdem noch Schwefel und Phosphor. Sie sind sämmtlich amorph, und geben bei der trocknen Destillation schwefelammoniumhaltige, flüchtige Producte; durch starke Säure werden sie gelöst, namentlich von erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit blauer oder violetter Farbe. Mit Pottasche erhitzt, geben die Proteïnverbindungen Cyankalium. Die wichtigsten Proteïnsubstanzen sind das Eiweiß oder Albumin, das Fibrin oder der Faserstoff, das Caseïn oder der Käsestoff. Die Grundlage aller dieser Verbindungen ist das Proteïn, das z. B. aus dem Albumin dargestellt werden kann, indem man

dasselbe vorher mit Wasser, Alkohol, Aether und sehr verdünnter Salzsäure auszieht, den Rückstand in verdünnter Kalilösung bei gelinder Wärme auflöst, und aus dieser Lösung das Proteïn mittelst Essigsäure fällt. Es ist noch nicht erwiesen, ob das Proteïn auf diese Weise wirklich rein und schwefelfrei erhalten werden kann. Mulder gab dem Proteïn früher die Formel $C_{40} H_{31} N_5 O_{12}$ und in der neuesten Zeit $C_{36} H_{50} N_8 O_{10}$, welcher Körper mit Sulfamid und Phosphamid alle eiweißartigen Körper bilden soll.

Für jede Proteïnverbindung der Pflanzenwelt haben wir auch eine entsprechende des Thierreichs, und es ist als ausgemacht anzusehen, daß die Pflanzen alle diese Stoffe für die Thiere zubereiten, es wird von den Thieren nur aufgenommen und bei der Verdauung nach den verschiedenen Zwecken modificirt und verwendet.

Das Albumin oder der Eiweißstoff findet sich in größter Menge im Blute, in den Eiern und in dem Safte der meisten Pflanzen. Sein Verhalten im frischen Zustande ist bekannt. Man unterscheidet lösliches und unlösliches Eiweiß. Das lösliche Albumin bildet im trocknen Zustande eine bernsteinähnliche Masse, die geruch- und geschmacklos ist und weder sauer noch alkalisch reagirt. Im Wasser quillt es anfänglich auf und geht allmälig erst in Lösung über; bei 60° wird die Lösung trübe, bei 75° wird das Albumin aus der Lösung in weißen, unlöslichen Flocken gefällt. Im trocknen Zustande läßt es sich bis auf 100° erhitzen. Das Albumin wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen, aber erst durch Behandeln mit absolutem Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführt. Durch die meisten Säuren wird das Albumin unlöslich gemacht; es verbindet sich ferner mit den Alkalien. Die vorzüglichsten Reagentien auf Albumin sind Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul. Nach Lehmann hat das lösliche Albumin die Eigenschaft, viermal mehr

Albumin oder Eiweißstoff.

Zucker in Milchsäure zu verwandeln, als das unlösliche. Das unlösliche Albumin wird durch Erhitzen der Lösung des löslichen, so wie durch Behandlung desselben mit Alkohol erhalten. Es verbindet mit den Alkalien zu den Albuminaten.

Fibrin oder Faserstoff.

Das Fibrin findet sich aufgelöst im Blute, in der Lymphe und im Chylus; im coagulirten Zustande bildet es das Muskelgewebe; es bildet ferner einen Hauptbestandtheil der Samen der Cerealien, des Haidekorns, des Mais u. s. w. Das aufgelöste Fibrin ist in dem Serum des Blutes neben Eiweiß enthalten und kann von letzterem nicht unterschieden werden. Das Fibrin gerinnt aber sogleich, sobald dasselbe dem Einflusse der im lebenden Körper wirksamen Potenzen entzogen wird. Diese Gerinnung wird durch Zusatz einer Lösung von Zucker uud den meisten Salzen der Alkalien verhindert. Dér coagulirte Faserstoff bildet im frischen Zustande eine undurchsichtige, gelblichweiße, flockige oder faserige Masse. Getrocknet wird er hart und erscheint als hornartige Masse, die in Wasser aufquillt, ohne sich aufzulösen. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Fibrins und des Albumins ist zu bemerken, daß beide Phosphor und Schwefel enthalten, der Schwefelgehalt ist aber bei dem Albumin größer als beim Fibrin, die Menge des Phosphors ist bei beiden gleich. Frisch ausgewaschener Faserstoff zersetzt Wasserstoffsuperoxyd und bildet Wasser; Eiweiß zeigt kein ähnliches Verhalten. Es ist anzunehmen, daß der Faserstoff ein weiter vorgerückter Bildungsstoff als das Albumin sei.

Caseïn oder Käsestoff.

Das Caseïn findet sich in der Milch aller Säugethiere und in den Samenlappen der Papilionaceen. Man erhält das Caseïn, indem man abgerahmte und fast bis zum Kochen erhitzte Milch mit einer kleinen Menge Essigsäure fällt, und den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether auszieht und trocknet. Das Caseïn bildet im getrockneten Zustande eine feste, gelbe, hornartige Masse, die weder Geruch noch Geschmack besitzt.

Das Caseïn ist in Wasser unlöslich; seine Löslichkeit in der Milch ist nur durch die Gegenwart von Natron bedingt. An der Luft nimmt das Caseïn bald den charakteristischen Geruch nach Käse an, die von einigen Säuren (Baldriansäure und Caprinsäure) herrühren, und bildet mehrere Zersetzungsprodukte, unter anderen auch das Aposepedin.

Außer den genannten Proteïnsubstanzen giebt es noch einige, welche sich von den Albumin, Caseïn und Fibrin unterscheiden; es sind davon zu erwähnen: Das Krystallin oder das Globulin, das sich in der Krystalllinse des Auges und in den Blutkörperchen findet, das Vitellin, ein eigenthümlicher Stoff des Eidotters, das Emulsin oder die Synaptase, eine in der Mandel vorkommende Substanz, von welcher später bei dem Bittermandelöle die Rede sein wird, das problematische Pepsin, der das Verdauen bewirkende Stoff des Magensaftes, das Keratin oder der Hornstoff, die schwefelreichste Proteïnverbindung (Proteïnbisulfid), welche sich in den Haaren, dem Horn und der Haut findet, und die Hefe, welche zum größten Theil aus Proteïnsubstanz bestehend, doch als organisirter Körper und als Gährungserreger bei der geistigen Gährung abgehandelt werden wird. Andere Proteïnsubstanzen.

An die Proteïnverbindungen schließen sich die leimgebenden Substanzen an. Zu denselben gehören alle thierischen Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser Leim geben. Der Leim ist nach Marchand nicht als solcher im lebenden Körper enthalten, sondern bildet sich erst während des Kochens aus gewissen Gebilden, welche Marchand Chondrigen und Collagen nennt. Es giebt zwei Arten von Leim, den Knochenleim und den Knorpelleim. Leimgebende Substanzen.

Der Knochenleim, Colla, Glutin, Gallerte wird aus der Lederhaut, dem Zellgewebe, den Sehnen und Knochen durch Auskochen mit Wasser erhalten. Rein stellt man denselben durch Auskochen der Hausenblase (der inneren Haut der Schwimmblase von Knochenleim.

Accipenser Sturio und A. Huso) dar. Nach dem Eindampfen und Trocknen bleibt der Knochenleim als eine hornartige Masse zurück, die in kaltem Wasser aufquillt, in warmen sich auflöst und nach dem Erkalten eine Gallerte darstellt. Der Knochenleim ist in Alkohol, Aether, fettem und ätherischem Oele nicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird der Leim gefällt durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure und Alkohol, nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Essigsäure und Salzsäure.

Knorpelleim. Der Knorpelleim oder das Chondrin wird durch längere Zeit fortgesetztes Kochen der Knorpel erhalten; es gleicht dem Knochenleim, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, daß es aus seinen Lösungen durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure, Alkohol, und auch durch Alaun, Bleizucker, Essigsäure und Salzsäure gefällt wird.

II. Stoffe von weniger allgemeiner Verbreitung.

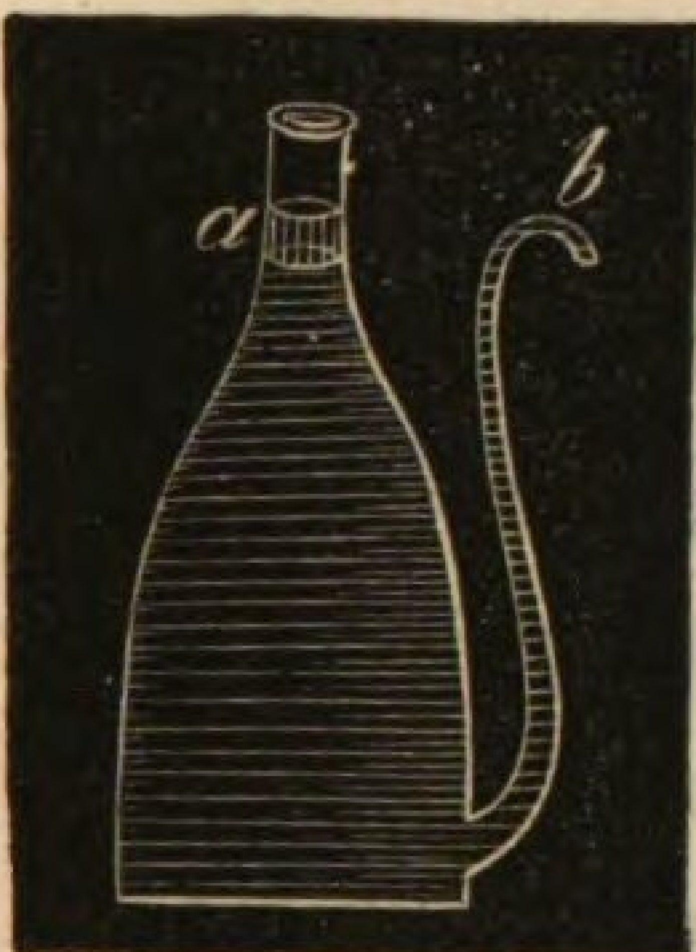
Die ätherischen Oele.

Vorkommen der ätherischen Oele. Die ätherischen oder flüchtigen Oele kommen meistens fertig gebildet in den Pflanzen vor und ertheilen denselben ihren eigenthümlichen gewürzhaften Geruch. Das ätherische Oel findet sich in der Pflanze in Zellen eingeschlossen, daher kommt es, daß der Geruch deutlicher hervortritt, wenn man die Pflanzen zerquetscht. Meistens sind diese Oele in den Blättern und Samen der Pflanzen enthalten, doch kommen sie auch in den Blüthen und Wurzeln vor.

Darstellung. Man gewinnt dieselben meist durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser; obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele weit über dem des Wassers liegt, so wird doch durch die Wasserdämpfe das ätherische Oel mit übergerissen. Oele mit sehr hohem Siedepunkt pflegt man zu destilliren, indem man das Wasser in

der Destillationsblase mit Kochsalz sättigt, wodurch der Siedepunkt desselben bis auf 110° erhöht wird. Zur Trennung des übergegangenen ätherischen Oeles von dem mit übergegangenem Wasser bedient man sich einer sogenannten florentiner Flasche.

Fig. 10.



Beifolgende Zeichnung stellt ihre Figur dar. Florentiner Flasche. Diese Flasche besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, in deren Seitenwand nahe über dem Boden eine S förmig gebogene Glasröhre eingeschmolzen ist, deren höchster Theil aber einige Zolle tiefer liegt, als die Mündung der Flasche selbst. Bei der Destillation füllt man diese Flasche mit Wasser an und stellt sie unter das Kühlrohr; alles zufließende Wasser fließt aus der Oeffnung des S förmig gebogenen Rohres ab, sobald die Flüssigkeit in a ein gleiches Niveau mit b erreicht hat; alles Oel sammelt sich auf dem Wasser bei a an und wird vermittelst einer Pipette oder eines Hebers abgehoben. — Gewisse ätherische Oele, die in großer Darstellung durch Auspressen. Menge in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind, gewinnt man durch Auspressen, dies ist der Fall bei dem Citronen-, Pomeranzenöl u. s. w., welche man aus den Schalen der Früchte der Aurantiaceen darstellt. — Während die meisten ätherischen Oele schon durch den Vegetationsproceß entstanden sind, giebt es deren, die sich erst bei der Berührung und Destillation mit Wasser bilden, zu diesen Oelen gehört das Bittermandelöl, welches erst unter Mitwirkung des Wassers durch den Einfluß einer eiweißartigen Substanz, der Synaptase auf das Amygdalin entsteht, ferner das Senföl, das Fuselöl, das sich bei der Gährung bildet u. s. w.

Physikalische Eigenschaften der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur meistens dünnflüssig, ausgenommen hiervon ist das dickflüssige Anisöl und der feste Kampher; in reinem Zustande sind sie größtentheils erst hell, sie färben sich aber an der Luft und werden dabei dickflüssig; einige sind hellgelb, einige röthlich, einige blau gefärbt.

Auf Papier und Zeug machen die ätherischen Oele Fettflecken, die mit der Zeit verschwinden; sie fühlen sich rauh und nicht fettig, wie die fetten Oele an. Der Siedepunkt liegt stets über 100°; ihr specifisches Gewicht ist meist niedriger als das des Wassers, einige aber und namentlich die ätherischen Oele tropischer Pflanzen haben ein höheres specifisches Gewicht. Bei niedriger Temperatur scheidet sich aus vielen ätherischen Oelen eine feste, krystallinische Masse ab (Stearopten), über welcher ein flüssiger Theil (Elaeopten) befindlich ist. Die ätherischen Oele sind im Wasser etwas löslich; solche Lösungen bilden die destillirten Wässer der Officinen; einige derselben, wie das Orangenblüthenwasser (Eau de fleurs d'oranger) und das Bittermandelwasser finden auch außerdem in der Parfümerie und in der Kochkunst Anwendung. Die ätherischen Oele sind in Alkohol löslich und zwar in um so größerer Menge, je mehr das Oel Sauerstoff enthält; solche Lösungen bilden die zu Parfümerien angewendeten Esprits oder Geister und Wässer (Eau de Cologne). Sie lösen sich ferner in Aether.

Destillirte Wässer und Esprits (Eau de Cologne).

Chemische Eigenschaften der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele verändern sich an der atmosphärischen Luft, werden unter Sauerstoffabsorbtion allmählig braun und gehen endlich ins Harz über. Bei dieser Oxydation bildet sich häufig eine Säure, so aus dem Bittermandelöl die Benzoësäure und aus dem Zimmtöl die Zimmtsäure. Es scheint, als ob die ätherischen Oele in reinem Zustande geruchlos sind und erst Geruch annehmen, wenn sie Sauerstoff absorbirt haben. Einige ätherische Oele reagiren sauer und bestehen aus einem sauren Oele und einem indifferenten Oele, welches gewöhnlich ein Kohlensauerstoff ist. Die ätherischen Oele sind verbrennlich, entzünden sich leicht, wenn man einen brennenden Körper nähert und verbrennen dann mit rußender Flamme. Durch Chlor und Jod werden sie häufig unter Explosion zersetzt. Durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen oft eigenthümliche Säuren, wie aus dem

Terpentinöl die Terpentinsäure (Bromeis), aus dem Rautenöl die Pelargonsäure und Caprinsäure (Gerhard). Die ätherischen Oele lösen Schwefel und Phosphor in kleiner Menge auf.

Man theilt die ätherischen Oele in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige Oele. Die sauerstofffreien Oele oder Terebene (Camphene) haben fast alle gleiche Zusammensetzung und entsprechen der Formel $C_{10} H_8$ oder einem Multiplum derselben. Mehrere der zur Klasse der Terebene gehörigen Verbindungen haben die Eigenschaft unter gewissen Bedingungen Wasser zu binden und dadurch in wirklichen Kampher überzugehen. Mit Salzsäure gehen diese theils krystallinische, theils flüssige Verbindungen ein. Zu dieser Abtheilung der ätherischen Oele gehören das Terpentinöl, Citronenöl, Wachholderöl. Die sauerstoffhaltigen Oele sind meist Gemenge mehrerer Substanzen und nach den Ansichten Gerhards Gemenge von einem Kohlenwasserstoff mit einem sauerstoffhaltigen Oele, welches als das Aldehyd einer Säure betrachtet werden kann. Die sauerstoffhaltigen Oele können auch als Oxyde und als Hydrate des erwähnten Kohlenwasserstoffes betrachtet werden. Die schwefelhaltigen Oele sind sehr scharf und existiren nur in sehr geringer Anzahl; zu ihnen gehört das Senföl und das Hopfenöl. Eintheilung der ätherischen Oele.

Terpentinöl $C_{10} H_8$. Alle Pinusarten enthalten eine große Menge eines flüssigen Harzes, das freiwillig oder durch gemachte Einschnitte ausfließt und Terpentin genannt wird. Dieser Terpentin ist ein Gemenge von ätherischem Oele mit Harz; wird Terpentin mit Wasser destillirt, so geht das ätherische Oel über und es bleibt das Harz als gelbe Masse (gekochter Terpentin) zurück, welche im geschmolzenen Zustande das Colophonium bildet. Das reine Terpentinöl ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und eigenthümlich brennendem Geschmacke, die sich im Wasser nur schwierig, in Terpentinöl.

absolutem Alkohol und Aether leicht löst. Spec. Gew. = 0,872. Siedepunkt = 157°. Bei — 29° scheidet sich aus dem Terpentinöl ein fester krystallinischer Körper ab. Das Wasser verbindet sich mit dem Terpentinöl in mehreren Verhältnissen und bildet theils feste, theils flüssige Producte. Wenn man trocknes Salzsäuregas in Terpentinöl leitet, so wird es in großer Menge absorbirt und bildet ein krystallinische feste und eine flüssige Verbindung. Die krystallinische Verbindung (salzsaures Terpentinöl $C_{20}H_{16} + ClH$) krystallisirt in weißen Prismen, hat Kamphergeruch und aromatischen Geschmack. Durch Destillation über gebranntem Kalk erhält man ein verändertes Terpentinöl, das Dadyl oder Tereben. Die flüssige Verbindung hat gleiche Zusammensetzung und giebt bei der Destillation mit Basen das Peucyl oder Terebilen.

Citronenöl. Citronenöl $C_{10}H_8$. Dieses Oel findet sich in den Schalen von Citrus medica; man erhält es durch Auspressen der zerriebenen frischen Schalen. In chemischer Beziehung ähnelt es dem Terpentinöl; mit Salzsäure giebt es eine krystallinische Verbindung, welche bei der Destillation mit Basen das Citronyl erzeugt, und eine flüssige Verbindung, welche das Citryl liefert.

Storaxöl. Storaxöl $C_{10}H_8$. Dieses Oel wird auch Styrol genannt und durch Destillation des flüssigen Storax mit Wasser und kohlensaurem Natron erhalten. Es ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich und ist bei — 20° noch vollkommen flüssig. Spec. Gew. = 0,928. Siedepunkt = 144°. Mit Salpetersäure behandelt, bildet sich aus dem Styrol Nitrostyrol. Das, was nach der Destillation des Styrols zurückbleibt, besteht zum großen Theile aus Styracin $C_{36}H_8O_4$, welches wiederum aus Zimmtsäure und einem andern Körper, dem Styron, besteht.

Bittermandelöl. Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. Dieses Oel ist nirgends fertig gebildet in der Natur enthalten; es entsteht, wenn man bittere Mandeln mit Wasser zerreibt, in welchem Falle es sich durch

die Einwirkung einer eiweißartigen Substanz, der Synaptase, auf einen in den bittern Mandeln enthaltenen Stoff, das Amygdalin, bildet; zu gleicher Zeit erzeugen sie noch: Blausäure, Ameisensäure, Krümelzucker und Wasser. Das Bittermandelöl entsteht ferner bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtöl und auf viele andere ätherische Oele. Das aus bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Pfirsich- und Aprikosenkernen durch Destilliren erhaltene Oel wird mit Kalkbrei und einer Auflösung von Eisenchlorür durch Schütteln gemengt, und nochmals destillirt. Das Oel ist in reinem Zustande farblos, dünnflüssig, von angenehm aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Es siedet bei 176° und löst sich in 30 Theilen Wasser, in jedem Verhältnisse aber in Alkohol und Aether. An der Luft geht das Bittermandelöl durch Sauerstoffaufnahme in Benzoesäure über, denn

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}\,H_6\,O_4}_{\text{Benzoesäure.}}$$

Mit Ameisensäure geht das Bittermandelöl eine Verbindung ein, die man zu den gepaarten Säuren rechnet; man nennt diesen Körper Mandelsäure oder Bittermandelölameisensäure $C_{16}\,H_7\,O_5 = C_{14}\,H_6\,O_2 + C_2\,H\,O_3$. — In dem Bittermandelöl hat man ein hypothetisches Radikal des Benzoyl $C_{14}\,H_5\,O_2$ angenommen; nach dieser Ansicht ist dieses Oel Benzoylwasserstoff oder Benzoylhydrür $C_{14}\,H_6\,O_2$ und die Benzoesäure Benzoylsäure $C_{14}\,H_5\,O_3 + HO$. — Eine Auflösung des blausäurehaltigen Bittermandelöls im Wasser bildet die officinelle Aqua amygdalarum und Aqua laurocerasi. Das in der Liqueurfabrikation angewendete sollte stets blausäurefrei sein; es ist das wirksame Prinzip in dem Persico, dem Kirschwasser, der Slibowitza u. s. w.

Das Zimmtöl $C_{20}\,H_{11}\,O_2$ wird durch Destillation aus den Rinden von Laurus Cinnamomum und Laurus Cas- Zimmtöl.

sia genommen. Das durch Destillation der Cassiablüthen erhaltene Oel ist unter dem Namen Cassiaöl bekannt. Das Zimmtöl ist schwerer als Wasser; sein spec. Gewicht = 1,035. Im Wasser löst es sich schwer, leicht im Alkohol. Die wässrige Lösung bildet das officinelle Zimmtwasser. An der Luft verharzt es sich und verwandelt sich zum Theil in Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$. Mit Salpetersäure bildet das Zimmtöl Bittermandelöl.

Nelkenöl. Das Nelkenöl ist das Oel der noch unentwickelten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus; es ist etwas dickflüssig, von durchdringendem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmacke; es reagirt sauer und hat ein spec. Gewicht von 1,05. Es ist im Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure löslich. Das Nelkenöl besteht aus einem indifferenten Oele C_5H_4 und einem sauren Oele, der Nelkensäure $C_{24}H_{15}O_5$; letztere wird durch Behandeln des Oeles mit Kali erhalten; von der Lösung des nelkensauren Kalis trennt man das indifferente Oel durch Destillation. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich aus dem rohen Oele eine krystallinische weiße Substanz, der Nelkenkampher (Caryophyllin) $C_{10}H_8O$ aus.

Rautenöl. Rautenöl. Das Oel der Ruta graveolens besteht aus einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{20}H_{20}O_2$. Letzteres ist merkwürdiger Weise das Aldehyd der Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$, einer Säure, die wir in der Butter, im Thrane, im Käse u. s. w. finden. Aus dem Thrane kann man Rautenöl künstlich darstellen, wenn man denselben mit concentrirter Schwefelsäure mischt, die entstandene dunkelrothe Masse mit Kali oder Kalk neutralisirt, und darauf destillirt.

Baldrianöl. Das Baldrianöl, durch Destillation der Wurzel von Valeriana officinalis gewonnen, ist blaßgelb, riecht unangenehm und schmeckt bitter und kampherähnlich. Es besteht, wie das Rautenöl, aus einem Kohlenwasserstoff C_5H_4, dem Borneen, das durch Aufnahme von Wasser in Kampher übergeht

und einem sauerstoffhaltigen Oele, dem Valerol $C_{12}H_{10}O_2$, das an der Luft in Baldriansäure $C_{10}H_{10}O_4$, in dieselbe Säure übergeht, die wir durch Oxydation des Kartoffelfuselöls erhalten und in dem Delphinthrane und in den Beeren des Viburnum opulus u. s. w. finden.

Das Römisch-Kümmelöl von Cuminum Cyminum ist blaßgelb, von starkem Geruch und Geschmack; es besteht aus dem Kohlenwasserstoff Cymen $C_{20}H_{14}$ und dem sauerstoffhaltigen Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$, das durch Sauerstoffaufnahme in die krystallisirte Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ übergeht. Römisch-Kümmelöl.

Spiräaöl ist das Oel der Blüthen der Spiraea ulmaria, es besteht aus einem indifferenten Oele und einer Säure der salicyligen Säure oder dem Salicylwasserstoff $C_{14}H_5O_3$. Letzterer Körper läßt sich auch künstlich durch Destillation von Salicin mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure darstellen. Durch Erhitzen des Salicylwasserstoffs mit Kalihydrat bildet sich Salicylsäure $C_{14}H_5O_5$. Spiräaöl.

Das Wintergrünöl durch Destillation aus der Gaultheria procumbens erhalten, ist in so fern eine höchst merkwürdige Verbindung, als dieselbe mit einer künstlichen dargestellten identisch ist. Bringen wir die durch Behandeln des Spiräaöles mit Kali erhaltene Säure, die Salicylsäure, mit dem Aether des Holzgeistes zusammen, welchen wir bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten, so erhalten wir das Wintergrünöl $C_{16}H_8O_6$ oder das salicylsaure Methyloxyd $C_{14}H_5O_5 + C_2H_3O$. Wintergrünöl.

Auf dieselbe Weise, wie das Bittermandelöl durch die Einwirkung der Synaptase auf das Amygdalin entsteht, bildet sich beim Zerstoßen der Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra) durch die Einwirkung des Myrosins auf die Myrosinsäure ein ätherisches, schwefelhaltiges Oel, das Senföl $C_8H_5NS_2$, welches durch Destillation abgeschieden wird. Denselben Körper liefern das Löffelkraut, der Meerrettig und die Zwiebeln. Senföl.

Das Senföl ist eine gelblich gefärbte, zu Thränen reizende, äußerst ätzende Flüssigkeit, welche auf der Haut Blasen zieht, bei 143° siedet und deren spec. Gew. = 1,010 ist. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist ein Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor. — Man betrachtet das Senföl als die Schwefelcyan- (Rhodan-) Verbindung eines Radikals des Allyls ($C_2NS + C_6H_5S$). Wenn man Senföl mit frischgefälltem Bleioxydhydrat behandelt, so wird dem Oel der Schwefel entzogen, es bildet sich Schwefelblei und Sinapolin. Mit Ammonik bildet das Senföl eine organische Basis das Thiosinnamin. Das Senföl dient in reinem Zustande und in Form von Senfteig (Sinapismus) als Hautreizungsmittel, und in letzterer Gestalt mit verschiedenen aromatischen Substanzen versetzt als Würze der Speisen (Mostrich).

Hopfenöl. Ein anderes schwefelhaltiges Oel ist das Hopfenöl, welches durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens (Humulus Lupulus), oder des Lupulins mit Wasser gewonnen wird. Es schwärzt metallisches Silber, schmeckt scharf und riecht betäubend nach Hopfen.

Anhang zu den ätherischen Oelen. Den ätherischen Oelen schließen sich mehrere flüchtige Stoffe an, welche dem Stearopten ähneln, krystallinisch sind und mit Wasser überdestillirt werden können. Die wichtigeren dieser Stoffe sind der Campher, das Cumarin, das Helenin und das Cantharidin.

Campher $C_{10}H_8O$. Der Campher findet sich in Laurus Camphora und wohl in dem ätherischen Oele aller Labiaten. Zur Darstellung des Camphers wird das Holz des Campherbaumes zerkleinert und in einem Kessel, auf welchem sich ein thönerner, mit Reisstroh angefüllter Helm befindet, mit Wasser destillirt. Der sich in dem Helme absetzende Campher wird durch Sublimation über Kohle und Kalk gereinigt. — Der Campher erscheint als weiße, halbdurchsichtige, krystallinische Masse von bekanntem Camphergeruch

und erwärmend bitterlichem Geschmacke. Sein spec. Gew. = 0,98 — 0,99. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Er ist im Wasser fast unlöslich, leicht löslich im Alkohol (Campherspiritus) und Aether. Wasser schlägt ihn aus dieser Lösung in weißen Flocken nieder. Der Campher löst sich ferner in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen.

Das Cumarin oder das Tonkastearopten ist ein höchst angenehm riechender campherähnlicher Körper, der sich in den Tonkabohnen (Dipterix odorata), im Waldmeister (Asperula odorata), im Melilotus officinalis und Anthoxanthum odoratum findet. Man stellt das Cumarin aus den Tonkabohnen durch Ausziehen derselben mit Aether dar. Die Bohnen benutzt man bekanntlich, um den Schnupftabak wohlriechend zu machen. Der Maitrank, welchen man durch Digestion von Waldmeister mit Wein darstellt, enthält als aromatisches Princip das Cumarin. Cumarin $C_{18} H_6 O_4$.

Das Helenin oder der Alantcampher kommt in der Wurzel von Inula Helenium vor. Man stellt es durch Ausziehen derselben mit Alkohol dar; es krystallisirt in vierseitigen Säulen von schwachem Geruch und Geschmacke, schmilzt bei 72° und siedet bei 275—280°. Helenin $C_{15} H_{10} O_2$.

Das Cantharidin findet sich in den spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) und wird aus dem wässerigen Extrakt derselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen. Es krystallisirt in weißen glimmerartigen Krystallschuppen, die sich in siedendem Alkohol, Aether und fetten Oelen lösen. Er erregt in der kleinsten Menge auf die Haut gebracht sogleich Blasen. Es ist das wirksame Princip des Cantharidenpflasters. Cantharidin $C_{10} H_6 O_4$.

Die Harze.

Die ätherischen Oele haben die Eigenschaft, sich an der Luft oder auch in der Pflanze selbst zu verdicken und in eine neue Ver- Darstellung und Entstehung der Harze.

bindung umzuwandeln, welche wir Harz nennen. Die Harze finden sich im Pflanzenreiche sehr häufig. Einige derselben, wie die der Coniferen fließen in Verbindung mit ätherischem Oele von selbst aus und erhärten an der Luft. Andere stellt man durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol und Abdampfen zur Trockne, oder durch Fällen des alkoholischen Auszuges mittelst Wasser dar.

Eigenschaften und Eintheilung der Harze.

In reinem Zustande sind alle Harze wohl farblos, gewöhnlich schwerer als Wasser, Nichtleiter der Electricität, werden aber beim Reiben negativ electrisch. In heißem Wasser schmelzen die Harze und werden knetbar und zähe; bei höherer Temperatur entzünden sie sich und brennen mit stark rußender Flamme. Sie lösen sich in Alkohol, ihre Löslichkeit ist aber eine sehr verschiedene. Einige lösen sich auch in Aether. Die Lösungen vieler Harze reagiren sauer; diese Harze sind fähig mit Basen Verbindungen einzugehen. Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heißen Harzseifen.

Schleimharze.

Man theilt die Harze ein in Weichharze oder Balsame und in Hartharze. Die Weichharze sind Lösungen der Hartharze in ätherischen Oelen; zu ihnen gehören der Terpentin, der Perubalsam und der Tolubalsam; zu den Hartharzen: Gummilack, Benzoë, der Bernstein und der Asphalt. An die Harze schließen sich die Schleimharze (Gummiresinae) an, welche in Folge von Einschnitten als dicke, milchige Säfte aus den Pflanzen ausfließen und aus Harz, Gummi, ätherischem Oele, Kautschuk, Alkaloïden u. s. w. bestehen können. Sie unterscheiden sich dadurch von den Harzen, daß sie mit Wasser zusammengerieben, eine trübe milchige Flüssigkeit (Emulsio) geben. Zu den Schleimharzen gehören die Asa foetida, das Gummigutt. Den Beschluß dieser Klasse von Körpern machen das Kautschuk und die Gutta Percha.

Das Harz der Pinusarten fließt mit ätherischem Oele verbunden als Terpentin aus; nach dem Abdestilliren des ätherischen Oels bleibt eine gelbe Masse zurück, welche nach dem Schmelzen und Entwässern das bekannte Colophonium giebt. Letzteres ist ein schon zum Theil zersetztes Harz. In unzersetztem Zustande besteht das Fichtenharz aus zwei Harzen, dem in kalten Alkohol löslichen-Alphaharz oder der Pininsäure, welche nicht krystallisirbar ist, und dem aus der heißen weingeistigen Lösung in Tafeln heraus krystallisirenden Betaharz oder der Sylvinsäure. Wenn die Destillation des Terpentinöls nicht beendigt wird, so daß noch etwas in dem Harze zurückbleibt, so erhält man als Rückstand das gewöhnliche Pech, welches in gereinigtem Zustande den Namen Burgunderpech führt. Das schwarze oder Schusterpech ist ein Gemenge von Theer und Harz, das bis zur gehöriger Consistenz eingekocht worden ist. Terpentin.

Der Perubalsam wird theils durch freiwilliges Ausfließen, theils durch Auskochen der Zweige und Rinden des Myroxylon peruiferum gewonnen. Der bei uns im Handel vorkommende Perubalsam ist von schwarzem, syrupähnlichem Ansehen und vanilleähnlichem Geruche. Er enthält wesentlich ein Oel, das Cinnameïn $C_{54}H_{26}O_8$, Zimmtsäure und Harz. Aehnliche Eigenschaften und Bestandtheile hat der Tolubalsam von Toluifera Balsamum und der Storax von Altingia excelsa. Perubalsam.

Der Gummilack ist eine harzige Substanz, die man in Ostindien und im Lande Assam sammelt. Er ist das Product einer Art Schildlaus (Coccus laccae), die sich auf mehreren Bäumen, den Ficus-, Croton- und Mimosaarten vorfinden. Je nach der Reinheit und Farbe des Gummilacks unterscheidet man den Stocklack, Körnerlack und den Schell- oder Tafellack. Der Farbestoff des Gummilacks, der unter dem Namen Lac Dye oder Färberlack vorkommt, läßt sich durch Chlor aus dem Gummi- Gummilack.

lack entfernen. Der Gummilack löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, sowie in den Lösungen ätzender fixer Alkalien. Der Gummilack bildet mit Terpentin und Farbekörpern zusammengeschmolzen das Siegellack; in seiner weingeistigen Lösung den Lackfirniß.

Benzoë. Die Benzoë ist das Harz des Styrax Benzoin, eines in Ostindien wachsenden Baumes. Sie erscheint als eine zusammengeballte, aus weißen und gelblich braunen Körnern bestehende, harte Masse, die angenehm vanilleähnlich riecht und scharf schmeckt. Sie löst sich leicht in Alkohol (Tinctura benzoës) und besteht aus zwei verschiedenen Harzen, aus Benzoësäure und ätherischem Oele.

Bernstein. Der Bernstein oder Agtstein findet sich im aufgeschwemmten Lande und wird theils von der See ausgeworfen, theils am Strande der Ostsee gegraben; außerdem kommt der Bernstein auch in Braunkohlenlagern, im Mergel, Thon und Lehm vor. Der Bernstein ist das Harz eines nicht mehr existirenden Baumes; er schließt häufig Insecten, Moos, auch wohl Wassertropfen in sich ein. Er ist von hellgelber bis gelbbrauner Farbe, muschligem, fettglänzendem Bruche und 1—1,2 spec. Gew. Der Bernstein schmilzt bei 270^0 und verbrennt mit hellleuchtender Flamme; bei der trocknen Destillation liefert er Bernsteinsäure und ein brenzliches Oel, während in der Retorte eine braune, glänzende Masse, das Bernsteincolophonium zurückbleibt. Man benutzt den Bernstein zu Luxusgegenständen, als Räucherungsmittel, zur Bereitung der Bernsteinsäure und zur Fabrikation

Bernsteinfirniß. des Bernsteinfirniß. Letzterer wird dargestellt, indem man Bernstein bei mäßiger Wärme schmilzt, den geschmolzenen Bernstein in Terpentinöl löst und die Lösung mit Leinölfirniß versetzt; oder auch nur durch bloßes Auflösen des Bernsteincolophonium in Terpentinöl.

Asphalt, Judenpech oder Erdpech ist ein bituminöses Harz, das auf dem todten Meere schwimmend und außerdem nicht selten im aufgeschwemmten Lande gefunden wird. Der Asphalt erscheint als schwarze, glänzende Masse, welche bei 100° schmilzt, bei höherer Temperatur sich zersetzt, sich in Alkohol wenig, leicht in Terpentin- und Steinöl löst. Diejenige Substanz, welche zum Asphaltpflaster angewendet wird, ist der sogenannte Bergtheer oder flüssige Asphalt, der aus einer Lösung des wirklichen Asphalts in Steinöl besteht und sich häufig mit Sand gemengt findet. Asphalt.

Das Gummi Gutti ist der an der Luft verhärtete Milchsaft von Cambogia Gutta und Stalagmites cambogioides. Es besteht aus außen braungelben, innen gelbröthlich aussehenden Stücken, die fast geschmacklos sind, im Schlunde aber ein kratzendes Gefühl hinterlassen, beim Befeuchten mit Wasser gelb werden, und als Arzneimittel und Farbematerial Anwendung finden. Gummi Gutti.

Die Asa foetida (Stinkasand oder Teufelsdreck) erscheint in gelblichweißen, rosenrothen, zusammengeballten Körnern, von scharfem, knoblauchartigem Geruche und bitterem, ekelhaftem Geschmack. Es findet nur in der Medicin Anwendung. Zu den Schleimharzen gehören noch das Ammoniakgummi, das Euphorbium, die Myrrhe, das Galbanum, das Sagapen, das Opopanax und das Bdellium. Asa foetida und andere Schleimharze.

Das Kautschuk, Caoutschouk, Federharz oder Gummi elasticum kommt in dem Milchsafte vieler Pflanzen, z. B. in der Siphonia elastica, Ficus indica, im Mohne, im Salat, in der Cichorie u. s. w. vor. Man gewinnt das Kautschuk durch Einschnitte in diese Bäume; mit dem ausfließenden Safte überzieht man Lehmformen und läßt es dann am Feuer trocknen. Durch den Rauch wird die ursprüngliche weiße Masse geschwärzt. In reinem Zustande ist sein specif. Gewicht 0,925. Das Kautschuk ist sehr elastisch und klebt auf frischen Schnittflächen wieder zu- Kautschuk $C_8 H_7$.

sammen; in kochendem Wasser wird es weich, ohne sich zu lösen, es löst sich ferner nicht im Alkohol, wohl aber im Aether, Schwefelkohlenstoff und Theeröl. Im Steinöl und Terpentinöl schwillt es auf und bildet eine klebrige Flüssigkeit; es schmilzt bei 120^0 zu einer schmierigen Masse, die nicht wieder erhärtet. Wenn man Kautschuk längere Zeit in geschmolzenen Schwefel oder Schwefelarsenik taucht, so geht eine Art von Cämentation vor sich und der Kautschuk geht in eine gelbliche, außerordentlich elastische Masse, in den vulkanisirten Kautschuk über. Der Kautschuk wird angewendet zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu luftdichtem Verschlusse zu Röhren in der Chemie, die zur Verbindung zweier Glasröhren dienen, und um Zeuge (Macintosh) und Leder wasserdicht zu machen. Seiner Elasticität wegen dient er auch zu chirurgischen Instrumenten.

Vulkanisirter Kautschuk.

Anwendung des Kautschuks.

Gutta Percha.

Die Gutta Percha, Gutta tuban oder Gummi Gettania ist ein dem Kautschuk in vieler Beziehung ähnlicher Milchsaft der Isonandra Gutta, eines Baumes, der in Ost- und Hinterindien wächst. Die rohe Gutta Percha sieht wie lockere, braunrothe, zusammengeballte Lederschnitzel aus. Die durch Wasserdämpfe erreichte und geknetete Masse ist von brauner Farbe, in dicken Stücken undurchsichtig und in dünnen Blättchen wie Horn durchscheinend. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, zähe und sehr wenig elastisch. Ihr spec. Gew. = 0,979. Bei 50^0 wird sie weich und bei 70—80^0 vollkommen knetbar; bei dieser Temperatur lassen sich zwei Stücke zu einem vereinigen. Sie löst sich nicht im Wasser, Alkohol, wohl aber in Aether und ätherischen Oelen, Steinkohlentheeröl. Die Gutta Percha wird, obgleich sie erst seit drei Jahren bekannt ist, sehr mannigfaltig angewendet. Sie wird zu Röhren für Wasserleitungen, Pumpen, Stiefelsohlen, zu Etuis und zum Abformen von Holzschnitten verwendet. Durch Schwefel läßt sie sich eben so wie der Kautschuk vulkanisiren.

Anwendung derselben.

Fette.

Die Fette oder die fetten Körper sind in dem Pflanzen- und Thierreiche ziemlich häufig anzutreffen. In den Pflanzen sind sie vorzugsweise in den Samen enthalten, namentlich kommt das Fett in den Samen der Cruciferen (Senf, Raps, Kohlsaat), des Mohns, der Wallnüsse, des Hanfs vor; in den Oliven findet es sich in dem die Samen umhüllenden Fleische. Selten kommt es in Wurzeln (Cyperus esculentus) vor. Bei den Thieren findet sich das Fett in den Zellgeweben abgelagert und kommt in geringer Menge fast in allen thierischen Flüssigkeiten vor. Die Fette sind unter sich schon verschieden, manche derselben sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und heißen Oele, fette Oele; Fett von halbenartiger Consistenz bezeichnet man mit dem Namen Butter, und das bei gewöhnlicher Temperatur feste mit dem Namen Talg. Sie schmelzen meistens bei 100°, krystallisiren in der Kälte zuweilen in glänzenden Schuppen, sind in reinem Zustande fast alle ohne Geruch und Geschmack, haben ein geringeres specif. Gewicht als das Wasser, machen die Haut schlüpfrig und Papier und Leinenzeug durchsichtig (Fettfleck). Sie lösen sich nicht im Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether; sie reagiren weder alkalisch noch sauer, absorbiren aber an der Luft Sauerstoff und werden dadurch ranzig. Schwefel und Phosphor sind in den Fetten löslich.

Fette. Allgemeines über dieselben.

Die Fette lassen sich in chemischer Beziehung betrachten als Salze, welche aus einer oder mehreren eigenthümlichen Säuren, die entweder flüchtig oder nicht flüchtig sind, und einer allen gemeinsamen Base, dem Lipyloxyd C_5H_2O bestehen. Wenn man diese Salze mit Basen zusammenbringt, welche zu den Säuren mehr Verwandtschaft haben, als das Lipyloxyd, so bildet sich ein neues Salz, welches wir Seife nennen. Der Proceß selbst heißt

Ueber die Constitution der Fette.

der Verseifungsprozeß. Das Lipyloxyd wird dabei ausgeschieden; da es aber für sich nicht existiren kann, so geht es unter Wasseraufnahme in das Glycerin $C_6 H_7 O_5$ über. Das Glycerin ist demnach nicht in den Fetten enthalten, sondern wird erst bei der Verseifung gebildet. Das Ausführliche siehe bei der „Einwirkung der Alkalien auf die Fette.“

Darstellung der Fette.

Die Darstellung der Fette aus den Pflanzen geschieht auf die Weise, daß man die das Oel enthaltenden Pflanzentheile entweder zwischen kalten, oder wenn das Fett ein festes war, zwischen erwärmten Platten auspreßt. Bei der Darstellung der thierischen Fette schmilzt man das in Stücke zerschnittene Zellgewebe über freiem Feuer aus, und trennt das geschmolzene Fett durch Durchseihen von den zurückbleibenden Grieben.

Reinigung derselben.

Die Fette, vorzüglich die Oele, enthalten außerdem noch Schleim und fremdartige Substanzen, von welchen sie befreit werden, indem man die Oele mit 1—2 p. Ct. concentrirter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Die Säure verkohlt den Schleim, welcher sich nach einiger Zeit als dunkelbraune Masse zu Boden setzt. Das Oel klärt sich vollkommen. Diese Methode wird besonders zum Läutern des Rüböles angewendet. Feste Fette wie Talg reinigt man, indem man dieselben über Wasser schmilzt, im geschmolzenen Zustande mit Wasser zusammenschüttelt und durchseiht.

Eintheilung der Fette.

Man theilt die Fette ein in Oele oder flüssige Fette und in feste Fette. Die ersten theilt man wiederum ein in austrocknende und in nicht trocknende oder schmierige Oele.

Austrocknende Oele.

Die austrocknenden Oele haben die Eigenschaft, in dünnen Schichten an der Luft zu einer festen, zähen Masse auszutrocknen. Von den nicht trocknenden Oelen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie Verbindungen des Lipyloxydes mit einer eigenthümlichen Säure (Oleinsäure) sind, mit salpetriger Säure kein Elaidin liefern, sich schwieriger verseifen und minder leicht ranzig

werden. Die wichtigsten der austrocknenden Oele sind das Leinöl, Mohnöl, Nußöl, Hanföl, Crotonöl, Madiaöl, Ricinusöl.

Die Hauptanwendung der austrocknenden Oele und besonders die des Leinöls, ist zur Firnißbereitung. Letztere gründet sich auf die Eigenschaft dieser Oele weit schneller als in gewöhnlichem Zustande einzutrocknen, wenn sie längere Zeit einer erhöhten Temperatur und dem Einflusse der Luft ausgesetzt, oder mit etwas Bleioxyd erhitzt wurden. Firniß läßt sich in chemischer Beziehung als ein Oel betrachten, welches durch Oxydation während der Firnißbereitung bereits so verwandelt ist, daß es an der Luft schnell seine Oxydation beendigt und sich verharzt. Liebig giebt an, möglichst hellen Firniß zu erhalten, indem man 1 Pfund Leinöl mit 1 Loth fein zerriebener Bleiglätte und 3 Loth Bleiessig versetzt, und das Gemenge eine Woche lang unter öfterem Umrühren stehen läßt. Nach Ablauf dieser Zeit scheidet sich der weingelbe Firniß von der sich unten befindlichen weißen Masse. Anwendung der austrocknenden Oele. Zu Firniß. Leinölfirniß.

Andere Oele wie das Mohnöl dienen als Nahrungsmittel, Ricinusöl und Crotonöl als Arzneimittel. Anwendung anderer austrocknender Oele.

Die nicht trocknenden Oele bleiben stets schmierig, mit salpetriger Säure behandelt, liefern sie Elaidin, mit Salpetersäure eine Reihe von Oxydationsprodukten, unter denen sich Lipinsäure, Azoleinsäure, Adipin-, Pimelin- und Korksäure befinden; die drei ersten dieser Säuren fehlen unter den Oxydationsprodukten der trocknenden Oele. Die wichtigsten dieser nicht trocknenden Oele sind das Olivenöl, Rapsöl, Mandelöl, Behenöl, der Fischthran und der Leberthran. Nichttrocknende oder schmierige Oele.

Diese Oele dienen als Nahrungsmittel, Arzneimittel, zum Schmieren und vorzugsweise als Brennmaterial. Anwendung derselben.

Während in den flüssigen Fetten eine Verbindung der Oel- oder der Oleinsäure mit dem Lipyloxyd, das Olein vorherrschend ist, sind es besonders zwei Fettarten, welche den hauptsächlichsten Feste vegetabilische Fette.

Theil der festen Fette ausmachen. Diese beiden Fettarten sind das Margarin und das Stearin. Je mehr von letzterem vorhanden ist, desto härter ist das Fett. Fettarten, die vorzugsweise Margarin enthalten, bilden die salbenartigen Fette, wie das Schmalz. Hierher gehören der Talg oder das Unschlitt, das Schweineschmalz, das Menschenfett, das Palmöl, die Galambutter, die Muscatbutter, die Cacaobutter, die Kuhbutter und das Lorbeeröl. Ein großer Theil dieser Fette enthält außer Gemengen des Oleins, Stearins und Margarins noch eine Anzahl Verbindungen eigenthümlicher, meist flüchtiger Fettsäuren, mit dem Lipyloxyd, so enthält die Butter Butyrin (buttersaures Lipyloxyd). Zu erwähnen sind noch das Gallenfett oder das Cholestearin, die einzige nicht verseifbare Fettart, und der Wallrath, welches sich in besonderen Höhlen im Kopfe des Physeter macrocephalus vorfindet; beim Verseifen liefert der Wallrath Margarinsäure und Oelsäure, aber kein Glycerin, sondern einen anderen Körper, des Aethal (Cetylalkohol) $C_{32}H_{34}O_2$, welches in dem Wallrath als Cetyloxyd enthalten war, und durch Wasseraufnahme in das Aethal übergegangen ist.

Wallrath.

Von den meisten dieser Körper, namentlich von den in ihnen enthaltenen fetten Säuren wird in der Folge bei der Verseifung nochmals die Rede sein.

Wachs.

Das Wachs unterscheidet sich von den Fetten hauptsächlich durch seine absolute Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und durch seine Sprödigkeit. Man unterscheidet Bienenwachs und vegetabilisches oder Pflanzenwachs. Ersteres wird durch den Lebensproceß der Bienen aus zuckerhaltigen Substanzen, besonders durch Umbildung des Honigs, gebildet. Es wird von den Bienen in Gestalt kleiner Schuppen abgesondert und hat die Bestimmung, als Baumaterial zu Zellen und zu Vorrathskammern für den Honig zu dienen. Das durch Ausschmelzen erhaltene gelbe Wachs ist von angenehmem Honiggeruch, der je nach der Natur

der Pflanze, welche den Bienen zur Nahrung diente, verschieden ist. Indem man das gelbe Wachs unter Mitwirkung des Wassers an der Luft und der Sonne bleicht, wird die färbende organische Substanz gestört und in weißes Wachs verwandelt, das an den Rändern durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack ist, ein spec. Gewicht von 0,96 hat, bei 66° schmilzt und sich in siedendem Alkohol löst. Das Wachs hat die Formel $C_{32} H_{32} O_2$ und besteht aus Cerin $C_{20} H_{20} O_2$, das sich in siedendem Alkohol leicht, und aus Myricin $C_{20} H_{20} O$, das sich in dieser Flüssigkeit nur schwer löst. Zuweilen findet sich in dem Wachs eine höhere Oxydationsstufe, die Ceraïnsäure $C_{20} H_{20} O_3$. Nach Brodie's Untersuchungen besteht das Wachs zum größten Theile aus einer mit siedendem Alkohol ausziehbaren Säure, der Cerotinsäure $C_{54} H_{54} O_4$. Bei der trocknen Destillation des Wachses erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffe, Margarinsäure, Essig- und Metacetonsäure. Beim Schmelzen mit Aetznatronkalk bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Stearinsäure. — Das Pflanzenwachs ist in der Pflanzenwelt sehr verbreitet; nach Schleiden giebt es nur wenig Pflanzen, die nicht Spuren davon auf ihrer Oberfläche tragen. Der bläuliche Ueberzug aller sogenannten bereiften Pflanzentheile besteht aus einer Schicht kleiner Wachskörner. Dicker sind die Früchte der Myriceen, des Rhus succedaneum, der Stamm von Ceroxylon anticola etc. damit überzogen.

Die organischen Säuren.

Man theilt die organischen Säuren in drei Abtheilungen, nämlich 1) in solche, die nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff, 2) in solche, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und 3) in Säuren, welche außer den genannten Elementen noch aus Stickstoff bestehen. Die in der Na-

Die organischen Säuren. Allgemeine Eigenschaften derseben.

tur vorkommenden Säuren finden sich theils frei, theils an unorganische Basen, wie an Kalk, Kali, oder an Alkaloïde oder organische Basen gebunden. Obgleich die meisten organischen Säuren gewissen Pflanzenarten angehören, giebt es deren doch von allgemeinerer Verbreitung. So kommen Oxalsäure, Gerbsäure und Weinsäure in einer großen Anzahl von Vegetabilien vor. Allgemeine Eigenschaften der organischen Säuren lassen sich nur wenige angeben, zu denselben gehören die Löslichkeit im Wasser, saure Reaktion und das Vermögen mit Basen meist krystallinische Salze bilden zu können. In reinem Zustande enthalten sie gewöhnlich ein Aequivalent Wasser, das bei ihrer Verbindung mit Basen ausgeschieden wird. Die organischen Säuren verbinden sich eben so wie die unorganischen, mit Basen zu neutralen, basischen und sauren Salzen.

Sättigungscapacität derselben.

H. Davy hegte die Ansicht, daß alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, daß bei ihrer Verbindung mit Basen Wasser ausgeschieden werde, und daß das Radikal der Base den behufs der Wasserbildung ausgeschiedenen Wasserstoff ersetze, wodurch ein Salz entstehe. So bildet z. B. die Salpetersäure $NO_6 + H (NO_5 HO)$ bei ihrer Verbindung mit Basen z. B. mit Kali $(NO_6 + K) + HO$. — Liebig hat nun die Ansicht Davy's auch auf die organischen Säuren übergetragen und betrachtet alle organischen Säuren als Wasserstoffsäuren, die mit Basen zusammengebracht so viel Wasserstoff an den Sauerstoff des Metalloxydes abgeben, als zur Bildung von Wasser erforderlich ist; das freigewordene Metall tritt dann an die Stelle des ausgeschiedenen Wasserstoffs. Dieser Ansicht zu Folge hängt die Sättigungscapacität einer organischen Säure von dem durch ein Metall ersetzbarem Wasserstoff ab. Demgemäß wäre z. B. die Essigsäure nicht $C_4H_4O_4$, sondern $C_4 H_3 O_4 + H$, weil ein essigsaures Salz die Formel $C_4 H_3 O_4 + K$ hat. Liebig theilt die organischen Säuren ein in ein-, zwei- und dreibasische Säuren, je nachdem ein, zwei

oder drei Aequivalente Wasserstoff durch ein Metall ersetzt werden können.

Beispiele einbasischer Säuren: Essigsäure, Ameisensäure; zweibasischer Säuren: Weinsäure, Traubensäure, Knallsäure; dreibasischer Säuren: Citronensäure, Cyanursäure.

Da nach Liebigs Theorie die Salze der organischen Säuren nur noch als Haloidsalze, d. h. als binäre Verbindungen zu betrachten sind, so hat diese Theorie nur insofern für uns Interesse, als sie die Amphidsalze mit den Haloidsalzen zu vereinigen strebt. In diesem Werkchen wird sie nicht weiter berücksichtigt werden.

1. Säuren, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

Es giebt fünf in diese Abtheilung gehörige Säuren, sie heißen: Oxalsäure $C_2 O_3$, Honigsteinsäure $C_4 O_3$, Krokonsäure $C_5 O_4$, Rhodizonsäure $C_7 O_7$ und Mesoxalsäure $C_3 O_4$. Säuren aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehend.

Oxalsäure $C_2 O_3$ oder $\bar{O}$.

Die Oxalsäure, Kleesäure oder Sauerkleesäure findet sich mit Eisenoxyd verbunden in dem Mineral Humboldtit, im Pflanzenreiche in den Oxalis- und Rumexarten an Kali, im Rhabarber, in vielen Flechtenarten an Kalk gebunden. Sie kommt ferner in den Blasensteinen vor und tritt als Zusetzungsprodukt der Harnsäure, der Hefe, als Oxydationsprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Holz, Zucker und Stärke auf. Oxalsäure. $C_2 O_3$. Vorkommen.

Isolirt ist die wasserfreie Oxalsäure bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Die aus der wässrigen Lösung herauskrystallisirende Säure enthält drei Aequivalente Wasser, von denen sie zwei bei 100° verliert und dabei zu einem weißen Pulver zerfällt. Die krystallisirte Oxalsäure ist als $C_2 O_3$, HO + 2Aq. zu betrachten; sie krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, ist ohne Geruch, Eigenschaften der Oxalsäure.

von stark saurem Geschmack, löst sich in 8 Th. Wasser und 4 Th. Alkohol. Die ein Aequivalent Wasser enthaltende Säure läßt sich unzersetzt sublimiren. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Oxalsäure in gleiche Volumina Kohlenoxydgas und Kohlensäure, denn:

$$CO_2 + CO = C_2O_3.$$

Diese Einwirkung der Schwefelsäure erstreckt sich auch auf die oxalsauren Salze; daraus folgt, daß die Schwefelsäure der Oxalsäure ihre Basis, sei dieselbe nur Wasser oder Metalloxyd, entzieht, ohne welche diese Säure nicht bestehen kann. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Oxalsäure in Kohlensäure, während sie selbst zu Untersalpetersäure reducirt wird:

$$C_2O_3 + NO_5 = 2CO_2 + NO_4.$$

Aehnlich verhalten sich die Superoxyde. Die Eigenschaft derselben benutzt man, um den Gehalt mancher Körper an reinem Superoxyd, wie z. B. beim Braunstein (siehe I. Theil, Seite 250) kennen zu lernen. Die Lösungen mehrerer Salze der edlen Metalle, ausgenommen des Platins, werden durch Oxalsäure regulinisch gefällt.

Darstellung der Oxalsäure

Man stellt die Oxalsäure dar 1) durch Zersetzen des oxalsauren Bleioxydes mittelst Schwefelsäure und 2) durch Behandeln von Zucker oder Stärke mit Salpetersäure. Im ersteren Falle rührt man das oxalsaure Bleioxyd mit der fünffachen Menge Wasser an und setzt die Hälfte vom Gewichte des Bleisalzes an Schwefelsäure hinzu. (aus dem Bleisalz) Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiglätte versetzt, die letzte Spur von Blei durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas entfernt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren abgedampft. ($PbO, C_2O_3 + SO_3, HO = PbO, SO_3 + C_2O_3, HO$). Im letzteren Falle erwärmt man Zucker oder Stärke mit Salpetersäure, wobei be- (aus Zucker und Stärke.)

trächtliche Mengen von Salpetergas entweichen; aus der zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich die Oxalsäure krystallinisch aus.

Die oxalsauren Salze der Alkalien sind auflöslich, die anderen alle unlöslich. In der Hitze zersetzen sie sich ohne Verkohlung und es bleibt in den meisten Fällen ein kohlensaures Salz zurück, während Kohlenoxyd entweicht ($CaO, C_2O_3 = CaO, CO_2 + CO$); zuweilen entweicht aber auch Kohlensäure und es bleibt regulinisches Metall zurück, z. B. $NiO, C_2O_3 = Ni + 2CO_2$. Die Oxalsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, in denen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 3 : 1, 6 : 1 und 12 : 1 verhält. Die wichtigeren Salze sind das Kalisalz und das Ammoniaksalz. Oxalsaure Salze.

Das saure oxalsaure Kali, Sauerkleesalz (Oxalium s. Sal acetosellae) $KO, 2C_2O_3 + 2HO$ ist diejenige Verbindung, die sich häufig in Pflanzensäften findet. Man stellt dieses Salz aus dem ausgepreßten Safte, durch Reinigen, Klären und Abdampfen desselben dar; es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und löst sich in 40 Th. kaltem und 6 Th. heißem Wasser. Man benutzt dieses Salz häufig zum Entfernen von Tintenflecken aus Zeugen. Aus dieser Verbindung stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali das neutrale oxalsaure Kali KO, C_2O_3, HO und durch Hinzufügen von zwei Aequivalenten Oxalsäure das vierfach-saure oxalsaure Kali $KO, 4C_2O_3 + 7HO$ dar. Sauerkleesalz.

Das oxalsaure Ammoniak $NH_4O, C_2O_3 + 2HO$ krystallisirt in Nadeln von salzigem Geschmack und verwittert an der Luft. Man wendet dieses Salz als Reagens auf Kalk an. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Oxamid: Oxalsaures Ammoniak.

$$\underbrace{NH_4O, C_2O_3\,2HO}_{\text{oxalsaures Ammoniak}} = 4HO + \underbrace{C_2O_2, NH_2}_{\text{Oxamid}}.$$

Durch Erhitzen von zweifach oxalsaurem Ammoniak erhält

man eine Verbindung von Oxamid mit Oxalsäure, die Oxaminsäure $C_2O_2NH_2 + C_2O_3$.

Reagentien auf Oxalsäure.

Die Oxalsäure unterscheidet sich von allen anderen organischen Säuren durch die Eigenschaft, alle aufgelösten Kalksalze zu zersetzen und unlöslichen oxalsauren Kalk zu bilden. Selbst Gypslösung wird durch Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag ist in Essigsäure nicht löslich. Goldsalze werden leicht durch Oxalsäure reducirt ($AuCl_3 + 3C_2O_3 + 3HO = Au + 3ClH + 6CO_2$). Schwefelsäure entwickelt aus trockner Oxalsäure und den oxalsauren Salzen Kohlenoxyd und Kohlensäure, ohne daß sich Kohle ausscheidet; indem man das sich entwickelnde Gasgemenge durch Kalkwasser in ein Probierglas gelangen läßt, wird die Kohlensäure von dem Kalkwasser aufgenommen, und das Kohlenoxydgas kann dann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Die oxalsauren Salze schwärzen sich beim Erhitzen nicht. Das Bleisalz hinterläßt beim Glühen reines Bleioxyd, das sich vollkommen in Essigsäure löst, während die Bleisalze aller anderen organischen Säuren Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei hinterlassen.

Honigsteinsäure.

Honigsteinsäure oder Mellithsäure C_4O_3.

Die Honigsteinsäure findet sich im Honigstein oder Mellith, einem in den Braunkohlenlagern bei Artern in Thüringen und in Mähren vorkommenden Mineral. Sie ist darin an Thonerde gebunden ($Al_2O_3 + 3C_4O_3$). Sie erscheint in krystallisirtem Zustande als eine aus Krystallnadeln bestehende Masse, die ein Aequivalent Krystallwasser enthält ($C_4O_3 + HO$), dieses Wasser bei 300° noch nicht verliert und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Die wässrige Lösung ist von stark saurem Geschmack. Man erhält sie aus dem Honigstein, indem man denselben mit kohlensaurem Ammoniak digerirt ($Al_2O_3, 3C_4O_3 + 3NH_4O, CO_2 = Al_2O_3 + 3NH_4O, C_4O_3 + 3CO_2$), das entstandene honigsteinsaure Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd fällt

und das honigsteinsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt ($PbO, C_4O_3 + SH = PbS + C_4O_3, HO$). Das honigsteinsaure Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in eine Amidverbindung, das Paramid, und das Ammoniaksalz, einer neuen Säure, der Euchronsäure, welche die Eigenschaft hat, sich, mit metallischem Zink zusammengebracht, in einen indigblauen Körper, das Euchron, umzuwandeln.

Rhodizonsäure C_7O_7 und Krokonsäure C_5O_4.

Rhodizonsäure. C_7O_7.

Wenn man den schwarzen Körper, der sich als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kaliums (s. I. Theil Seite 174) bildet, in Wasser löst, so erhält man eine rothe Lösung, welche ihre rothe Färbung dem Vorhandensein des Kalisalzes einer Säure, der Rhodizonsäure verdankt. Man erhält sie aus dem Kalisalz in dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln. Alle ihre Salze sind roth. Dampft man die Lösung des rhodizonsauren Kalis ab, so zerfällt diese Säure in Oxalsäure und in Krokonsäure C_5O_4, denn:

$$\underbrace{3KO + C_7O_7}_{\text{rhodizonsaures Kali}} = KO + \underbrace{KO, C_2O_3}_{\text{oxalsaures Kali}} + \underbrace{KO, C_5O_4}_{\text{krokonsaures Kali.}}$$

Krokonsäure. C_5O_4.

Alle Salze der Krokonsäure sind gelb.

Mesoxalsäure. C_3O_4.

Die Mesoxalsäure ist eine krystallinische Masse, welche Lakmus röthet und als Zersetzungsprodukt der Harnsäure durch Salpetersäure erhalten wird. Sie ist eben so wie die beiden vorhergehenden von keiner Wichtigkeit.

2. Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Essigsäure $C_4H_3O_3$ oder $\bar{A}$.

Essigsäure. Vorkommen und Bildungsweise derselben.

Die Essigsäure oder Acetylsäure kommt in der Natur als essigsaures Kali im Frühling in dem Safte vieler Bäume vor. Sie bildet sich bei der Destillation organischer, stickstofffreier Substanzen wie des Holzes (Holzessig), hauptsächlich aber durch Oxy-

dation des Alkohols ($C_4 H_6 O_2 + 4O = C_4 H_3 O_3 + 3HO$); letztere Bildung geht meistens unter Mitwirkung eines Fermentes, der Essigmutter vor sich; wir verweisen deshalb auf die saure oder Essiggährung. Nach Kolbe bildet sich die Essigsäure durch Kochen von Cyanmethyl mit Kali und Wasser [$(C_2 H_3 + C_2 N) + KO, 3HO = (KO, C_4 H_3 O_3) + NH_3$].

Eigenschaften der Essigsäure.

Die Essigsäure kann für sich nicht existiren, man kennt sie als Hydrat $C_4 H_4 O_4$ und in Verbindung mit Basen. Die concentrirte Essigsäure schmeckt und riecht durchdringend sauer, zieht aus der Luft Wasser und verbindet sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Bei $+13^0$ bildet sie eine feste, krystallinische Masse. Sie siedet bei 114^0; ihr Dampf läßt sich entzünden. Beim Vermischen der Essigsäure mit Wasser findet Verdichtung statt; diese Verdichtung verhindert, daß der Gehalt an reiner Essigsäure im Essig nicht durch das Aräometer bestimmt werden kann. Die reine Essigsäure hat ein spec. Gewicht von 1,063, mit 55 Th. Wasser 1,074, mit 112,5 Theilen Wasser wieder das spec. Gewicht von 1,063. Die Essigsäure löst Campher, verschiedene Harze, ätherische Oele, Eiweiß und Fibrin.

Darstellung der Essigsäure.

Man stellt die Essigsäure dar, indem man Essig mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne abdampft und das entstandene essigsaure Natron mit Schwefelsäure destillirt. Enthält die überdestillirte Essigsäure schweflige Säure, so destillirt man sie nochmals über Mangansuperoxyd, enthält sie Schwefelsäure über essigsaures Natron. Möglichst wasserfrei erhält man sie durch Destillation von zweifach schwefelsaurem Kali mit Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd); es bildet sich neutrales schwefelsaures Kali, schwefelsaures Bleioxyd, und Essigsäurehydrat destillirt über

$$KO, 2SO_3, HO + PbO, C_4H_3O_3 = KO, SO_3 + PbO, SO_3 + C_4H_4O_4.$$

Essig.

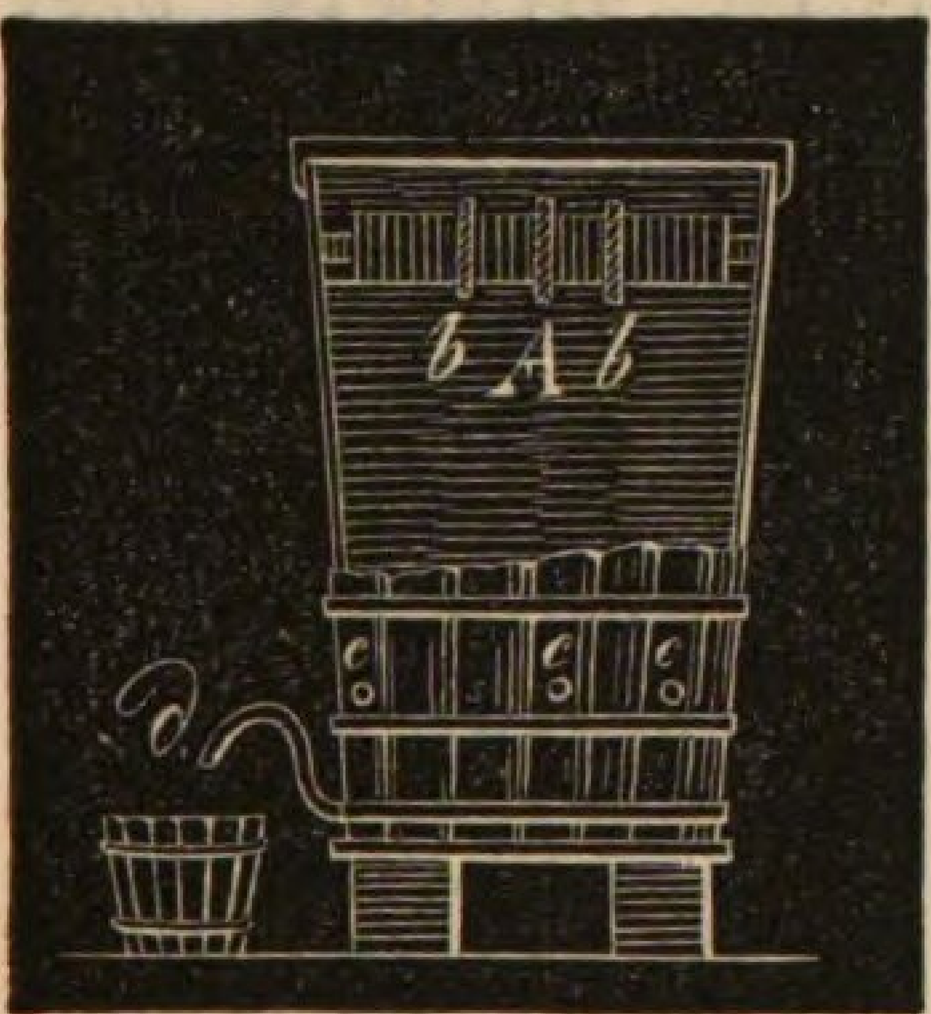
Der Essig ist die bekannte saure Flüssigkeit, welche man als Nahrungsmittel, theils um dieselben verdaulicher zu machen, theils aber auch um die Speisen vor Fäulniß zu schützen, häufig

anwendet. Man stellt sie dar 1) durch Destillation des Holzes, 2) durch die Essiggährung, 3) durch Oxydation des Alkohols ohne Mitwirkung eines Ferments. Der uns hier beschäftigende Fall ist der letztere, da der erste bei der trocknen Destillation des Holzes, und der zweite bei der Gährung abgehandelt werden wird.

Indem der Alkohol aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, geht er über in Essigsäure und Wasser. Die Essigsäurebildung geht um so rascher vor sich, je größer die Oberfläche des Alkohols ist, welche sich der atmosphärischen Luft darbietet. Die Bedingungen der sogenannten Schnellessigfabrikation sind demnach Alkohol und atmosphärische Luft. Der Vorgang dabei ist folgender. Man versetzt Branntwein mit so viel Wasser, daß in dem Gemisch auf 1 Th. Alkohol 8—9 Th. Wasser enthalten sind. Damit der Luft die größtmöglichste Oberfläche dargeboten werde, füllt man ein Faß A mit Hobelspähnen von Buchenholz, welche mit starkem Essig getränkt worden sind, und befestigt in dem obern Theil des Fasses einen cylindrischen Behälter b b, dessen Boden mit vielen kleinen Oeffnungen versehen ist; in den Oeffnungen befinden sich Bindfäden, an welchen die alkoholhaltige Flüssigkeit, die man in den oberen Behälter bringt, in das Faß A tröpfelt. Durch die Löcher c c c in dem unteren Theil des Fasses strömt fortwährend atmosphärische Luft ein, welche ihren Sauerstoff an den Alkohol abgiebt und durch in dem Behälter b angebrachte Oeffnungen entweicht. Die Oxydation geht am schnellsten bei einer Temperatur von $+36^0$ vor sich. Der unten bei d abfließende Alkohol ist schon zum größten Theil in Essigsäure umgewandelt; damit die Umwandlung vollständig vor sich gehe, läßt man die Flüssigkeit noch durch ein zweites Faß laufen.

Schnellessigfabrikation.

Fig. 11.



Der Alkohol verwandelt sich nicht sogleich durch Sauerstoff- Theorie der Essigbildung.

aufnahme in Essigsäure und Wasser, sondern er geht erst in zwei Körper über, welche minder sauerstoffreich, als die Essigsäure sind. Man hat in der Essigsäure $C_4 H_3 O_4$ ein Radikal, das Acetyl $C_4 H_3$ angenommen und betrachtet nach dieser Ansicht die Essigsäure als Acetylsäure. Wenn Alkohol aber sich oxydirt, so bildet sich erst durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff Acetyloxyd $C_4 H_3 O$, dessen Hydrat wir in der Folge unter dem Namen Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ kennen lernen werden.

$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2O = \underbrace{C_4 H_3 O, HO}_{\text{Aldehyd.}} + 2HO$$

Aus dem Aldehyd bildet sich durch Aufnahme von einem Aequivalente Sauerstoff die acetylige Säure oder Lampensäure $C_4 H_3 O_2$, HO, und aus dieser erst durch abermalige Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff die Acetyl- oder Essigsäure $C_4 H_3 O_3 + HO$.

Prüfung des Essigs auf seine Stärke.

Essigprobe. In früheren Zeiten suchte man dem Essig durch Zusatz von Schwefelsäure und scharfen vegetabilischen Substanzen einen schärferen Geschmack zu ertheilen. Eine solche Verfälschung kommt jetzt nicht mehr vor. Wohl aber ist ein Essig auf seinen Gehalt an wirklicher Essigsäure zu prüfen, da diese nur seinen Werth bedingt. Ein einfaches Mittel besteht darin, den Essig mit kohlensaurem Kali zu sättigen, bis die Flüssigkeit weder alkalisch, noch sauer reagirt; aus der Menge des verbrauchten Kalisalzes zieht man einen ungefähren Schluß auf die Güte des Essigs, da man von einem guten Essig verlangt, daß zwei Loth (32 Gramm) desselben mindestens ein Quentchen (4 Gramm) kohlensaures Kali zur Sättigung bedürfen. — Das vorzüglichste Verfahren aber, um Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure zu prüfen, ist das bei der Alkalimetrie (s. d. I. Band Seite 196) beschriebene, umgekehrt angewendet; wobei man ebenfalls ein kohlensaures Alkali, am besten zweifach kohlensaures Natron

($NaO, 2CO_2$) anwendet und aus der Gewichtsmenge der entwichenen Kohlensäure die Procente der Essigsäure berechnet. Um die Probe auszuführen, füllt man eine kleine Probirröhre von der Fig. 13 angegebenen Form mit 4—5 Grammen des doppelt kohlensauren Salzes, bindet die Röhre an einen Faden und hängt sie in den Kolben A des (Fig. 12.) nebenstehend abgebildeten Apparates, der mit dem abgewogenen Essig und Wasser zum dritten Theil angefüllt ist, so hinein, daß ihr Inhalt mit der Säure nicht in Berührung kommt. Nun verschließt man die Röhre c und richtet den Apparat auf dieselbe Weise außerdem vor, wie es bei den Versuchen der Alkalimetrie angegeben worden ist. Nach genauer Wägung läßt man die Röhre in die Säure einsinken. Nach beendigter Kohlensäureentwickelung taucht man den Kolben in laues Wasser, ersetzt durch Saugen die Kohlensäure in dem Apparat durch atmosphärische Luft, und bestimmt nach dem Erkalten die Verminderung des Gewichts, aus welcher sich der Säuregehalt berechnen läßt.

Fig. 12.

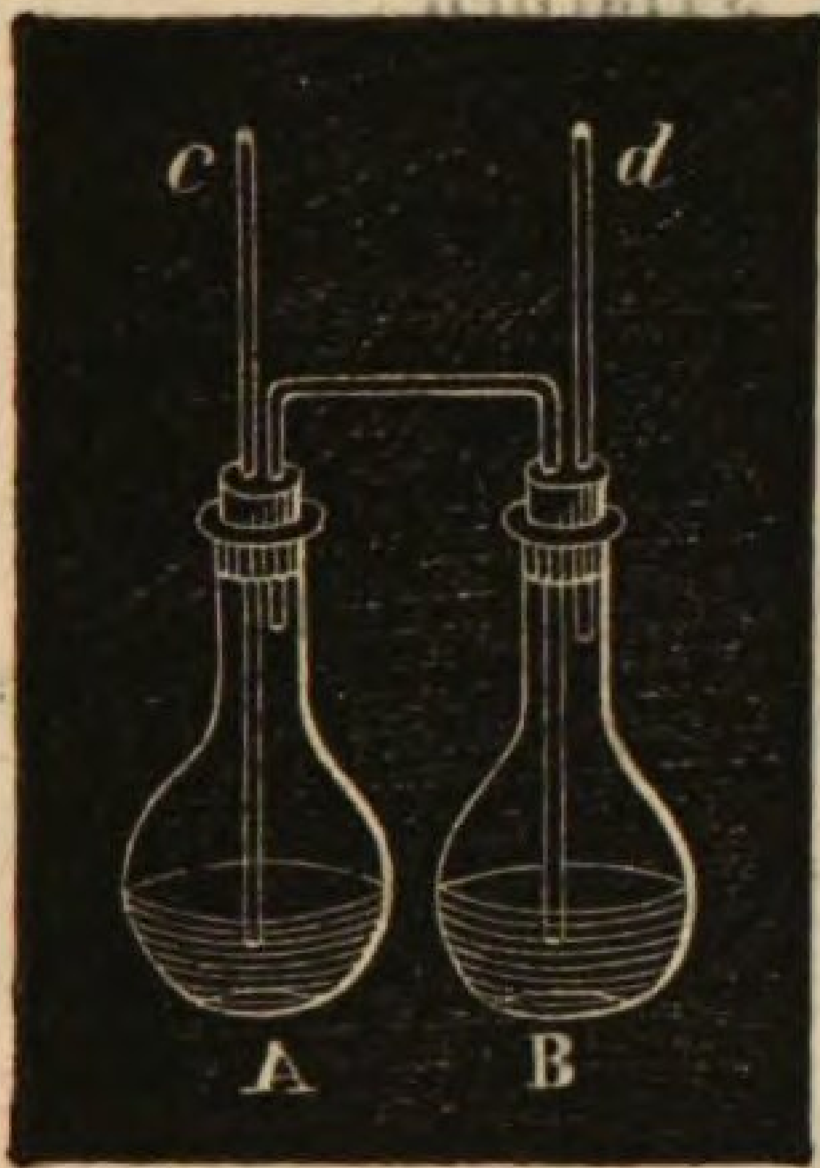


Fig. 13.



Essigsaure Salze.

Die essigsauren Salze oder Acetate sind alle im Wasser löslich; schwer löslich ist nur das Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meist und geben als Produkt der Zersetzuug das flüchtige Aceton, während kohlensaures Salz zurückbleibt:

$$\underbrace{KO, C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali.}} = KO, CO_2 + \underbrace{C_3H_3O}_{\text{Aceton.}}$$

Bei heftigem Erhitzen bildet sich Sumpfgas. Die wichtigeren Salze der Essigsäure sind das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Thonerde-, Blei- und Kupfersalz.

Essigsaures Kali. $KO + \bar{A}$. Das essigsaure Kali (Kali aceticum) ist ein in Blättern krystallisirtes, sehr zerfließliches Salz. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Essigsäure, so daß letztere etwas vorwaltet, und vorsichtiges Abdampfen bis zum Trocknen.

Essigsaures Natron. $NaO + \bar{A} + 6HO$. Das essigsaure Natron (Natrum aceticum) krystallisirt in luftbeständigen, schiefen rhombischen Säulen. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Kalisalz.

Essigsaures Ammoniak. Das essigsaure Ammoniak ist in Lösung unter dem Namen Liquor Mindereri bekannt. In trockner Gestalt erhält man dieses Salz durch Sublimation von essigsaurem Kali mit Salmiak, in Auflösung durch Sättigen von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak mit Essigsäure.

Essigsaure Thonerde. Die reine essigsaure Thonerde ist ohne Anwendung, wohl aber die unreine, welche man durch Zersetzen von Alaun mit essigsaurem Bleioxyd gewinnt; es fällt hierbei unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zu Boden, während essigsaure Thonerde und essigsaures Kali oder Ammoniak aufgelöst bleiben. Diese Verbindung wird in der Färberei als Beizmittel und zur Conservation von Cadavern (zum Einbalsamiren) gebraucht.

Essigsaures Bleioxyd. $PbO,\bar{A} + 3HO$. Das neutrale essigsaure Bleioxyd oder der Bleizucker (Saccharum saturni) krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, die bei 58° schmelzen und ihr Krystallwasser bei 100° vollständig verlieren. Dieses Salz löst sich im Wasser und Alkohol. Man erhält es durch Auflösen von Bleiglätte oder Mennige in überschüssigem Essig oder Holzessig, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung. Mit überschüssigem Bleioxyd zusammengebracht, nimmt der Bleizucker zwei Aequivalente Bleioxyd auf und bildet das dreibasisch essigsaure Bleioxyd oder den Bleiessig ($3PbO + \bar{A}$), welche Verbindung nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Sie dient in der Medicin und zur Bereitung des Bleiweißes.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd krystallisirt mit einem Aequivalent Wasser in dunkelgrünen, schiefen rhombischen Säulen, die an der Luft verwittern und sich im Wasser und Alkohol lösen. Verbindungen dieses Salzes mit Kupferoxydhydrat kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor. Man stellt diesen Körper in Weinländern durch Schichten der Weintrestern mit metallischem Kupfer dar. Durch die Einwirkung aller in den Trestern enthaltenen Essigsäure auf das Kupfer bildet sich der Grünspan. Das, was man im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Grünspan versteht, ist kein essigsaures, sondern basisch kohlensaures Kupferoxyd. Essigsaures Kupferoxyd. $CuO + \bar{A}$. Grünspan.

Freie Essigsäure läßt sich schon am Geruch erkennen. Von der folgenden Säure, der Ameisensäure, unterscheidet sie sich durch den charakteristischen Essigäthergeruch, welcher sich bildet, wenn man die freie Säure oder eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt. Mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, giebt die Essigsäure eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, was bei der Ameisensäure nicht der Fall ist. Silberoxyd, oder Quecksilberoxydulsalze geben mit Essigsäure weiße, blättrige Niederschläge. Eisenoxydsalze werden durch diese Säure blutroth gefärbt. Mit arseniger Säure erhitzt, geben die essigsauren Salze Kakodyloxyd und Kohlensäure ($2C_4H_3O_3 + AsO_3 = C_4H_6AsO + 4CO_2$). Durch den charakteristischen Kakodylgeruch läßt sich die geringste Menge von Essigsäure auf diese Weise nachweisen*). Reagentien auf Essigsäure.

Ameisensäure C_2HO_3 oder $\bar{F}$.

Die Ameisensäure findet sich als Hydrat in den Ameisen und wahrscheinlich auch in anderen Insekten. Sie kommt ferner Ameisensäure. Vorkommen und Bildung derselben.

*) Diesem Versuche ist indeß nicht unbedingtes Vertrauen zu schenken, da Wöhler in der neuesten Zeit gezeigt hat, daß auch buttersaure Verbindungen unter denselben Umständen einen ähnlichen Geruch entwickeln können.

in faulendem Kiefernholz, in welchem sie jedenfalls durch Oxydation des darin enthaltenen Terpentinöls entstanden ist, vor. Außerdem bildet sie sich 1) wenn Stärke, Zucker, Weinsäure u. s. w. mit Superoxyden (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden; bei Anwendung von Weinsäure ist der Vorgang folgender:

$$\underbrace{2C_4H_2O_5}_{\text{Weinsäure,}} + 2MnO_2 + 2SO_3 = \underbrace{4C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure;}} + 2MnO, SO_3.$$

2) wenn Holzgeist der oxydirenden Einwirkung von Platinmohr u. s. w. ausgesetzt wird, die Ameisensäure bildet sich dann auf dieselbe Weise, wie die Essigsäure aus dem Weingeist:

$$\underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist,}} + 4O = \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure;}} + 3HO$$

3) wenn Holzgeist mit einem Gemenge von gebranntem Kalk und Aetznatron erhitzt wird. ($C_2H_4O_2 + CaO, HO = CaO, C_2HO_3 + 4H$.)

Die Ameisensäure erzeugt sich ferner bei der Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul durch Krümelzucker (s. p. 36), bei der Bildung des Bittermandelöls aus Amygdalin, bei der Zersetzung der Blausäure u. s. w.

Eigenschaften der Ameisensäure.

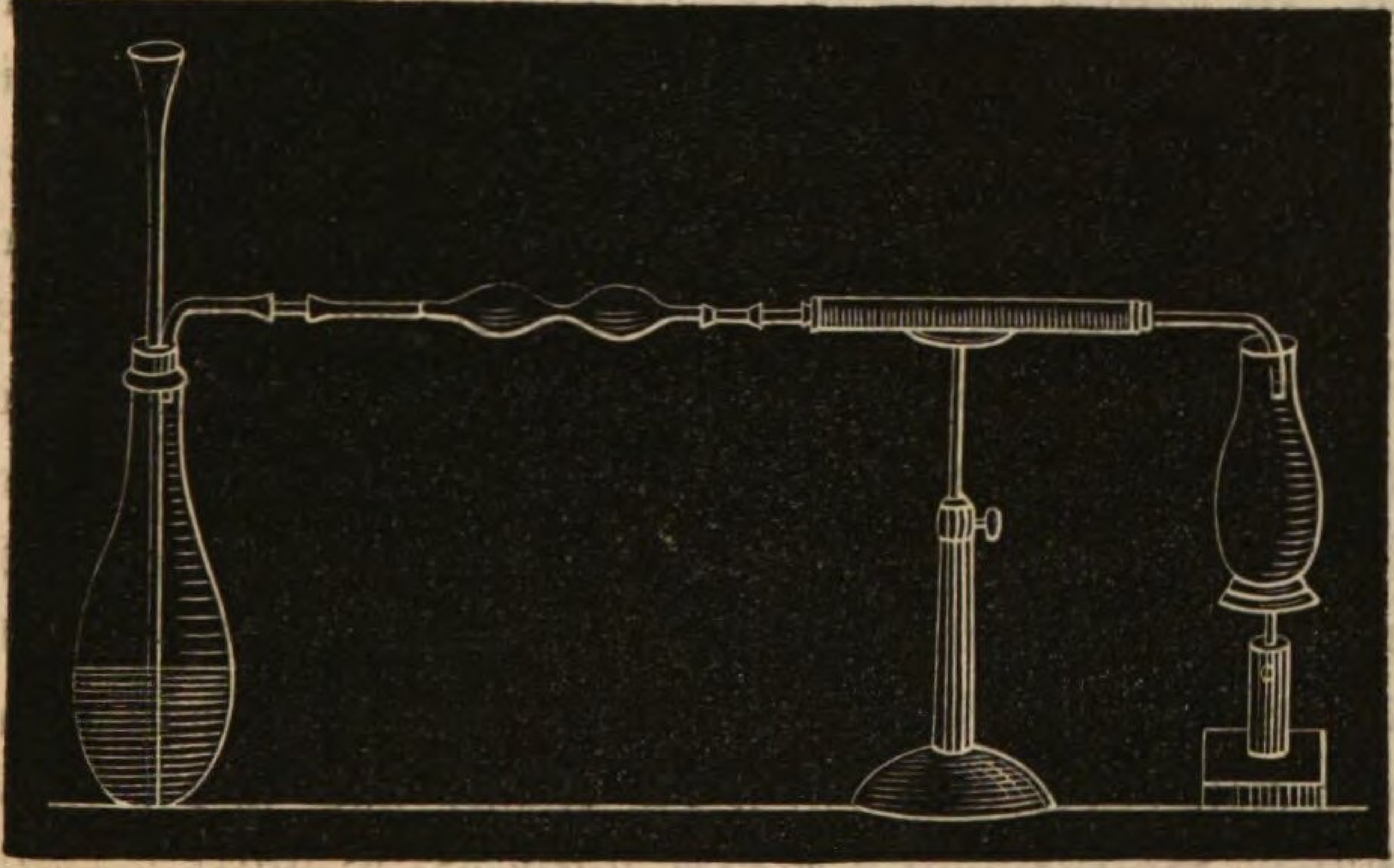
Die **Ameisensäure** ist eben so wie die Essigsäure nur als Hydrat bekannt; in höchst concentrirtem Zustande hat sie die Formel $C_2H_2O_4$ d. h. $C_2HO_3 + HO$; sie bildet eine farblose, stark sauer riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 1,23 spec. Gewichte. Unter 0° krystallisirt sie in Blättchen und siedet bei 100°. Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxydgas ($C_2HO_3 = 2CO + HO$). Metalloxyde, die leicht ihren Sauerstoff verlieren, oxydiren die Ameisensäure; sie **reducirt daher die edlen Metalloxyde unter Kohlensäureentwickelung** ($C_2HO_3 + 2AgO = 2CO_2 + HO + 2Ag$).

Darstellung der Ameisensäure.

Die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, oder von

Stärke mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt und das bei 100° getrocknete ameisensaure Bleioxyd in einem weiten Glasrohre, an dessen einem Ende sich ein engeres, in einem rechten Winkel gebogenes Glasrohr befindet, mit Schwefelwasserstoffgas

Fig. 14.



zersetzt, welches auf der entgegengesetzten Seite einströmt. Es entsteht hierbei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat, welches letztere durch Erwärmen mittelst einer kleinen Spirituslampe in das bei der Mündung der gebogenen Glasröhre untergestellte Gefäß destillirt wird. Siehe vorstehende Figur 14.

Hinsichtlich der Constitution der Ameisensäure ist anzuführen, daß man in derselben eben so wie in der Essigsäure das Radikal Acetyl, ein Radikal, das Formyl C_2H annimmt. Nach dieser Theorie ist die Ameisensäure Formylsäure $C_2H + 3O$ und das Chloroform, Formylchlorid $C_2H + 3Cl$. Ueber die Constitution der Ameisensäure.

Die ameisensauren Salze sind zum größten Theile krystallisirbar, im Wasser und Alkohol löslich; sie haben mit den essigsauren Salzen große Aehnlichkeit, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Reductionsfähigkeit der edlen Metalle, sowie Ameisensaure Salze und Reagentien auf Ameisensäure.

durch die Nichtlöslichkeit des ameisensauren Bleioxyds im Alkohol. Die Ameisensäure kann nur mit der Essigsäure verwechselt werden, die bei den letzteren angeführten Reagentien lassen sich daher auch hier anwenden, um negativ die Ameisensäure anzuzeigen.

Chloroform. Chloroform, Chlorformyl oder Formylsuperchlorid C_2HCl_3 ist eine der Ameisensäure analog zusammengesetzte Substanz; die drei Aequivalente Sauerstoff der Ameisensäure finden sich in dem Chloroform durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten von Chlor ersetzt. Das Chloroform erscheint als durchsichtige, farblose Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewichte, angenehm ätherischem Geruche, die sich im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, nur wenig aber im Wasser löst. Das Chloroform läßt sich nicht entzünden. Kocht man dasselbe mit einer weingeistigen Kalilösung, so zersetzt es sich mit dem Kali in Ameisensäure und Chlorkalium ($C_2HCl_3 + 4\,KO = KO, C_2HO_3 + 3\,KCl$). Man stellt das Chloroform dar, indem man 1 Th. unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk) mit 3 Th. Wasser und $^1/_8$ Th. Alkohol destillirt, das aus zwei Schichten bestehende Destillat vermittelst einer Pipette trennt und das erhaltene Chloroform durch Destillation über Schwefelsäure entwässert. — Die Anwendung des Chloroforms als Betäubungsmittel ist bekannt.

Milchsäure $C_6H_5O_5$ oder $\overline{L}$.

Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich bei der Milchsäuregährung, bei welcher diese Säure aus Stärke, Rohrzucker, Milchzucker u. s. w. unter Mitwirkung eines Fermentes entsteht. Sie findet sich im Sauerkraute, in den sauern Gurken, in der sauren Milch, im Magensafte, im Harn, im Fleische und ist wohl ein nie fehlender Bestandtheil aller thierischen Flüssigkeiten. Sie kommt ferner in den Krähenaugen vor.

Milchsäurehydrat $C_6H_5O_5 + HO$. Das Milchsäurehydrat erscheint als farblose, syrupdicke Flüssigkeit, von 1,25 spec. Gew., sehr saurem Geschmack und

ohne Geruch. Sie ist in hohem Grade hygroscopisch, löst sich demnach leicht im Wasser, im Alkohol, aber nur wenig im Aether. Sie ist ein kräftiges Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, und coagulirt Eiweiß. Mit kalter Milch läßt sie sich mischen, ohne daß die Milch gerinnt; in der Siedehitze sind aber einige Tropfen Milchsäure hinreichend, um die Milch zum Gerinnen zu bringen. Wenn man das Milchsäurehydrat längere Zeit einer Temperatur von 130° aussetzt, so verliert es sein Krystallwasser und es bleibt wasserfreie Milchsäure $C_6 H_5 O_5$ als feste, gelbe Masse von bitterem Geschmack zurück. Wird diese Säure bis über 250° erhitzt, so zersetzt sie sich; unter den übergehenden Zersetzungsproducten befindet sich das Lactid und das Lacton. Das Lactid oder die Brenzmilchsäure ist wasserfreie Milchsäure minus 1 Aequivalent Wasser, daher $C_6 H_4 O_4$; es bildet eine weiße Masse von saurem Geschmack, die an feuchter Luft und im Wasser in Milchsäure übergeht; mit wasserfreiem Ammoniak zusammengebracht, bildet das Lactid Lactamid $C_6 H_4 O_4, NH_3$. Das neben dem Lactid erhaltene Lacton $C_{10} H_8 O_4 + HO$ ist eine dem Aceton ähnliche farblose Flüssigkeit, die beim Anzünden mit blauer Flamme brennt.

Wasserfreie Milchsäure. Lactid. Lacton.

Man erhält die Milchsäure 1), indem man nach Gobley 1 Th. Milchzucker, 1 Th. Kreide, 2 Th. abgerahmte Milch und 4 Th. Wasser mit einander mengt und die Mischung einer Temperatur von 25—30° aussetzt. Nach beendigter Gährung wird der entstandene milchsaure Kalk mit Schwefelsäure zersetzt, die Milchsäure von dem Gyps durch Alkohol getrennt und die alkoholische Lösung vorsichtig abgedampft. Nach Bensch erhält man 2) die Milchsäure aus dem Rohrzucker, indem man denselben mit Weinsäure, Kreide, Milch und Wasser gemengt, gähren läßt und aus dem milchsauren Kalk die Säure auf die oben angegebene Weise abscheidet. Aus dem Sauerkraute erhält man 3) die Milchsäure, indem man eine Abkochung desselben mit kohlensaurem

Darstellung der Milchsäure.

Zink zersetzt, aus dem milchsauren Zinkoxyd durch Barytwasser das Zinkoxyd abscheidet ($ZnO, \bar{L} + BaO = BaO, \bar{L} + ZnO$) und den milchsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt. Es ist zu bemerken, daß man bei Anwendung höherer Temperatur, als der eben angegebenen, aus dem Rohr- und Milchzucker keine Milchsäure, sondern Buttersäure erhält.

Die milchsauren Salze.

Die Milchsäure verbindet sich mit den Basen zu den milchsauren Salzen, welche im Allgemeinen die Formel $C_6 H_5 O_5 + RO$ haben. Mit dem Kalk und dem Baryt bildet die Milchsäure ein neutrales und ein saures Salz $2C_6 H_5 O_5 + RO, HO$); in Folge dieses Verhaltens läßt sich die Milchsäure als eine zweibasische Säure von der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ betrachten. Das milchsaure Eisenoxydul (Ferrum lacticum) ist officinell.

Anwendung und Nutzen der Milchsäure.

Außer der Anwendung der Milchsäure als Arzneimittel und Nahrungsmittel (Sauerkraut, saure Gurken, gewisse säuerliche Biere wie Faro, Gose u. s. w.), wird diese Säure in der Gerberei, Färberei, Stärkefabrikation benutzt. In der Gerberei ist sie jedenfalls als Bestandtheil der Lohe nicht unwirksam; bei den Färbern ist sie in dem Kleienbad enthalten, und bei der Stärkefabrikation dient sie als saures Stärkewasser, um die Stärke von den Proteïnsubstanzen zu befreien. Die Milchsäure scheint ferner bei der geistigen Gährung eine wesentliche Rolle zu spielen, sie ist stets in der gährenden Flüssigkeit enthalten und findet sich als nicht flüchtige Säure in dem Destillationsrückstande, dem Spühlicht, der seiner sauren Eigenschaften wegen, zum Reinigen von Metall benutzt wird.

Reagentien auf Milchsäure

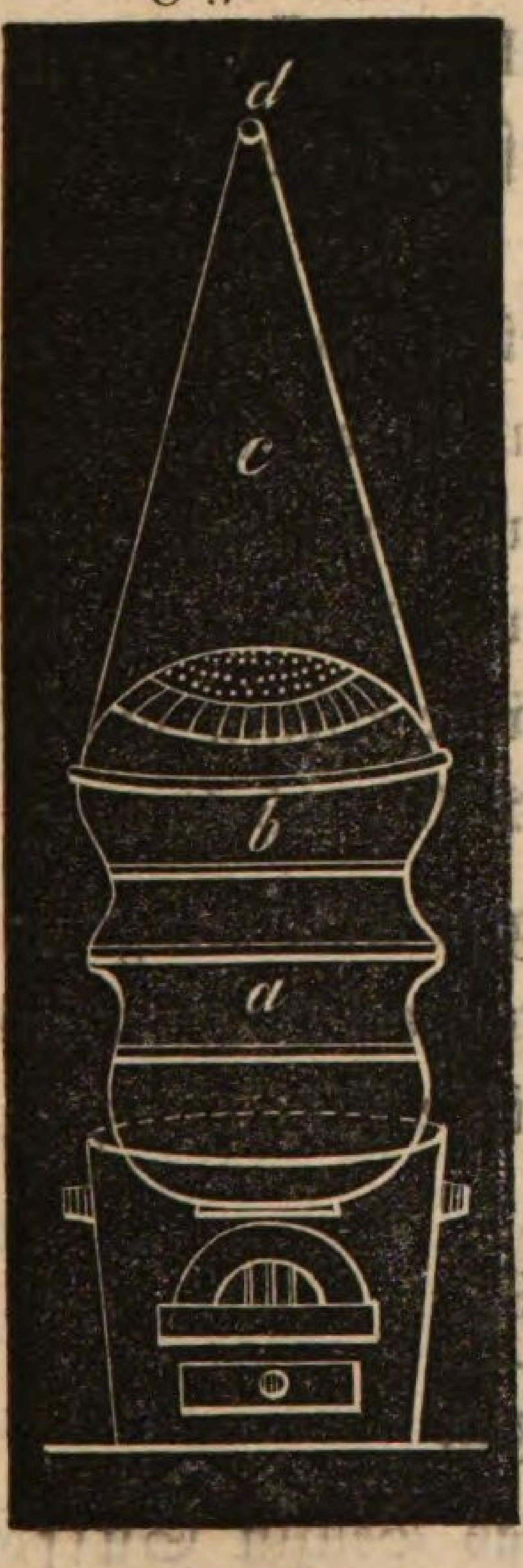
Die Milchsäure unterscheidet sich durch ihre Flüssigkeit und Nichtflüchtigkeit von einer großen Anzahl anderer organischer Säuren; von der Aepfelsäure, mit welcher sie einige Aehnlichkeit hat, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes. Die Eigenschaft dieser Säure, phosphorsauren Kali in großer Menge zu lösen, ist ebenfalls für die Milchsäure charakteristisch.

Benzoesäure $C_{14}H_5O_3$ oder $\overline{Bz}$.

Die Benzoesäure findet sich im Benzoeharz, im Tolubalsam und bildet sich durch Oxydation des Bittermandelöls (s. S. 47); sie erzeugt sich daher aus allen Substanzen, welche in Bittermandelöl überziehen können, wenn dieselbe mit oxydirenden Körpern in Berührung kommen. Benzoesäure. Vorkommen und Bildung derselben.

Die Benzoesäure ist nur als Hydrat $C_{14}H_6O_4$ und in Verbindungen mit Basen bekannt. Sie erscheint in Form weißer, biegsamer Nadeln, welche in reinem Zustande geruchlos, von stechend bitterlichem Geschmacke, schwer im Wasser, leicht im Wasser und Terpentinöl löslich sind. Die Benzoesäure schmilzt bei 120° wie ein Fett und bildet nach dem Erkalten eine strahlige Masse; bei 239° siedet sie und kann unverändert überdestillirt werden. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Im thierischen Organismus verwandelt sich die Benzoesäure in Hippursäure. Eigenschaften der Benzoesäure.

Fig. 15.



Man erhält die Säure 1) aus dem Benzoeharz, indem man dasselbe pulvert, mit einem gleichen Gewichte Sand mengt, um die Masse porös zu machen, das Gemenge in einem irdenen Topf a bringt, auf diesen Topf einen andern Topf b ohne Boden verkehrt setzt und auf den zweiten Topf eine Papierdüte c, welche an der Spitze d mit einen Papierdütchen locker verschlossen ist, befestigt. Den so vorgerichteten Apparat (siehe beistehende Figur 5) erhitzt man vorsichtig auf einem Ofen. Die Benzoesäure sublimirt und verdichtet sich in der Papierdüte zu schönen weißen Nadeln. Man erhält auf diese Weise 4 p. Ct Benzoesäure; 2) man zieht gepulvertes Benzoeharz mit kohlensaurem Natron und Wasser aus und fällt aus der Lö- Darstellung.

sung die Benzoesäure durch Schwefelsäure; 3) man zersetzt Benzoeäther (benzoesaures Aethyloxyd) durch Kochen mit Kali in Benzoesäure und Alkohol, und fällt aus der erhaltenen Lösung die Benzoesäure durch Salzsäure.

Benzoesaure Salze.

Die benzoesauren Salze bieten weniger durch ihre Eigenschaften, als durch ihre Zersetzungsproducte Interesse dar. Mit dem Eisenoxyd bildet die Benzoesäure eine braune, unlösliche Verbindung. Man benutzt deßhalb die benzoesauren Alkalien in der analytischen Chemie zur Trennung des Eisens vom Mangan.

Constitution der Benzoesäure und Zersetzungsproducte derselben durch Säuren.

Wie schon Seite 47 angegeben worden ist, nimmt man in der Benzoesäure, wie in dem Bittermandelöl das Radikal Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$ an. Nach dieser Ansicht in der Benzoesäure Benzoylsäure $= \overline{Bz}$. Die Benzoylsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst, aber nicht verändert, bringt man aber wasserfreie Schwefelsäure mit Benzoesäure zusammen, so bildet sich die Benzoeschwefelsäure $C_{14} H_4 O_3 + S_2 O_5$; mit concentrirter Salpetersäure bildet die Benzoesäure die Nitrobenzoesäure $C_{14} H_4 O_3 + NO_4$, welche sich in ihrer Zusammensetzung von der Benzoesäure dadurch unterscheidet, daß in ihr ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Beim Behandeln der Benzoesäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure kann man zwei Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzen und die Säure Binitrobenzoesäure $C_{14} H_3 O_3 + 2 NO_4$ erhalten.

Durch Alkalien und höhere Temperatur.

Wenn man Benzoesäure mit überschüssigem Kalk mengt und das Gemenge destillirt, so verliert die Säure zwei Aequivalente Kohlensäure und es geht eine farblose, ätherische Flüssigkeit, das

Benzin.

Benzin $C_{12} H_6$ über:

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoesäure}} - 2 CO_2 = \underbrace{C_{12} H_6}_{\text{Benzin}}.$$

Mit wasserfreier Schwefelsäure giebt das Benzin Sulfo-

benzid $C_{12}H_5 + SO_2$, mit rauchender Salpetersäure das Nitrobenzid $C_{12}H_5 + NO_4$.

Durch Destillation von neutralem benzoesaurem Kalk erhält man das Benzon $C_{13}H_5O$, eine ölartige, farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmen brenzlichem Geruche. Benzon.

Wenn man benzoesaures Ammoniak destillirt, so zersetzt es sich in Wasser und Benzoenitril (Stickstoffbenzoyl) $C_{14}H_5N$, denn Benzoenitril.

$$\underbrace{NH_4O, C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoes. Ammoniak.}} = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzoenitril.}} + 4HO$$

Das Benzoenitril ist ein farbloses, nach bittern Mandeln riechendes Oel. Durch Behandeln von rohem Bittermandelöl mit einer weingeistigen Kalilösung erhält man einen geruch- und geschmacklosen krystallinischen Körper, das Benzoin $C_{14}H_6O_2$, das mit dem Bittermandelöl isomer ist. Durch Behandeln des Benzoins mit Salpetersäure erhält man einen krystallinischen, mit dem hypothetischen Benzoyl isomeren Körper, das Benzil $C_{14}H_5O_2$. Benzoin.

Die Benzoesäure kann nur mit der Bernsteinsäure verwechselt werden, sie ist aber in Wasser schwerer löslich, als letztere, und wird daher aus nicht zu sehr verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren als weißes, krystallinisches Pulver gefällt. Eisenoxydsalze werden durch Benzoesäure bräunlichgelb niedergeschlagen. Reagentien auf Benzoesäure.

Zimmtsäure $C_{18}H_7O_3$.

Die Zimmtsäure kommt im Perubalsam und Storax vor, und entsteht durch Oxydation des Zimmtöles. Sie hat große Aehnlichkeit mit der Benzoesäure, siedet aber erst bei 293° und verwandelt sich durch Behandeln mit Salpetersäure erst in Bittermandelöl, dann in Benzoesäure. Chlorkalk giebt mit ihr benzoesauren Kalk. Zimmtsäure.

Bernsteinsäure $C_4 H_2 O_3$ oder $\bar{S}$.

Bernsteinsäure, Vorkommen und Bildung derselben.

Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein, in einigen Terpentinarten, in der Lactuca virosa und in der Artemisia absinthium vor. Sie entsteht ferner bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure, Stearin= und Margarinsäure, sowie an Ammoniak gebunden bei der Gährung des Asparagins, aus welchem sich zuerst Aepfelsäure und dann Bernsteinsäure bildet.

Eigenschaften.

Die Bernsteinsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit einem Aequivalent Wasser verbunden in weißen, vierseitigen Prismen, die sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol, schwierig in kaltem Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 180° unter Verlust der Hälfte ihres Wassers, und siedet bei 235°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man die Bernsteinsäure wasserfrei.

Darstellung.

Man erhält die Bernsteinsäure aus dem Bernstein durch trockne Destillation desselben, und in größerer Menge, wenn man den Bernstein vorher mit Schwefelsäure röstet. Mit der Säure geht zu gleicher Zeit brenzliches Oel über; man befreit die Säure von diesem Oele, indem man die Flüssigkeit mit Kali sättigt, durch Thierkohle filtrirt, durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt und aus dem Bleisalz durch Schwefelsäure die Bernsteinsäure abscheidet.

Bernsteinsaure Salze und Reagentien auf Bernsteinsäure.

Die bernsteinsauren Salze haben mit den benzoesauren Salzen große Aehnlichkeit, bei der trocknen Destillation zerfallen sie in kohlensaure Salze und in Succinon. Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit der Bernsteinsäure die Succinschwefelsäure $C_8 H_3 O_5, 2 SO_3 + HO, SO_3$. Das Succinamid $C_4 H_4 NO_2$ und Succinimid $C_8 H_5 NO_4$ entstehen durch die Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäther und von trocknem Ammoniak auf wasserfreie Bernsteinsäure. Die löslichen bernsteinsauren Salze

geben mit Eisenchlorid einen hellbraunen, unlöslichen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst; mit Kupfervitriollösung einen krystallinischen, blaugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure verschwindet. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Letztere Reaction dient hauptsächlich zur Unterscheidung der Bernsteinsäure und Benzoesäure. — Eine Lösung von Bernsteinsäure und brenzlichen kohlensaurem Ammoniak ist unter dem Namen Liquor Cornu Cervi succinatus officinell.

Weinsäure $C_4H_2O_5$ oder $\bar{T}$.

Die Weinsäure oder Weinsteinsäure findet sich in der Natur im Traubensafte, in den Tamarinden und mehreren anderen Früchten. Sie krystallisirt, mit einem Aequivalent Wasser verbunden, in schiefen rhomboidischen Säulen, ist farb- und geruchlos und von rein saurem Geschmack. Sie ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und röthet Lakmus. Die wässrige Lösung schimmelt leicht. Weinsäure. Vorkommen derselben.

Man stellt das Hydrat der Weinsäure dar, indem man doppelt weinsaures Kali (Cremor tartari) mit dem 20fachen Gewicht Wasser erhitzt, und in die siedende Masse Kreide einträgt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Es entsteht unlöslicher weinsaurer Kalk und leicht lösliches einfachweinsaures Kali: Eigenschaften des Hydrates. Darstellung desselben.

$$\underbrace{(KO, C_4H_2O_5 + HO, C_4H_2O_5)}_{\text{Cremor tartari.}} + CaO, CO_2 =$$

$$\underbrace{KO, C_4H_2O_5}_{\text{Weinsaures Kali.}} + \underbrace{CaO, C_4H_2O_5}_{\text{Weinsaurer Kalk.}} + CO_2 + HO.$$

Zu der Lösung setzt man so lange Chlorcalciumlösung, als noch ein Niederschlag entsteht, dadurch fällt weinsaurer Kalk zu Boden ($KO, C_4H_2O_5 + ClCa = CaO, C_4H_2O_5 + KCl$), der mit

dem vorher erhaltenen gemischt und durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die vom schwefelsauren Kalk abgeschiedene Lösung wird zum Krystallisiren abgedampft.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und steht hinsichtlich ihrer Verwandtschaft der Oxalsäure nur wenig nach. Sie hat große Neigung, mit den Basen saure Salze und Doppelsalze zu bilden und wird deshalb von Liebig als eine zweibasische Säure betrachtet. Nach Liebig bildet die Weinsäure zwei Reihen von Salzen, von denen die eine ein Aequivalent Metalloxyd und ein Aequivalent Wasser, die andere aber zwei Aequivalente Metalloxyd enthält. Die beiden Aequivalente Base, die zur Sättigung eines Aequivalentes Säure erforderlich sind, können sein zwei Aequivalente einer und derselben Base oder auch zwei Aequivalente verschiedener Basen. Liebig giebt nach dieser Theorie der Weinsäure die Formel $C_8 H_4 O_{10}$. — Die weinsauren Salze zerlegen sich in der Hitze unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruchs. — Die allgemeine Formel der **neutralen weinsauren Salze** ist $C_4 H_2 O_5 + RO$, die der **sauren** $(C_4 H_2 O_5 + RO + (C_4 H_2 O_5 + HO)$ und die der **Doppelsalze** wie die der sauern, nur mit dem Unterschiede, daß das Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent einer andern Base ersetzt worden ist.

Saures weinsaures Kali $KO, \bar{T} + HO, \bar{T}$. Das **saure weinsaure Kali** oder das Cremor tartari findet sich im Traubensafte und scheidet sich bei der Gährung in dem Maße aus, als die Alkoholbildung vor sich schreitet. Es setzt sich in den Fässern in rothen oder schmutziggelben Krusten ab, die den **rohen Weinstein** (Tartarus crudus) bilden. Den rohen Weinstein reinigt man durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln der siedenden Lösung mit Thon. Durch letzteren werden die färbenden Bestandtheile entfernt und die Flüssigkeit geklärt. Die helle Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Der krystallisirte Weinstein ist entweder großkrystallisirt (Crystalli tartari)

oder bildet ein feines krystallinisches Pulver, das eigentliche Cremor tartari. Das saure weinsaure Kali löst sich in 200 Theilen Wasser bei 50° und in 15 Theilen bei 100°.

Aus dem sauren weinsauren Salze stellt man durch Neutralisation des Aequivalentes der freien Weinsäure folgende officinelle Salze dar:

Durch Neutralisation mit Natron, das weinsaure Kali-Natron (Tartarus natronatus); durch Neutralisation mit Kali, das einfach weinsaure Kali (Kali tartaricum); durch Neutralisation mit Ammoniak, das weinsaure Ammoniak-Kali (Tartarus ammoniatus); durch Neutralisation mit Eisenoxyd, das weinsaure Eisenoxyd-Kali (Tartarus ferratus); durch Neutralisation mit Antimonoxyd das Antimonoxyd-Kali (Tartarus stibiatus).

Brechweinstein. $SbO_3, \bar{T}_3 + KO, \bar{T}$.

Das weinsaure Antimonoxyd-Kali oder der Brechweinstein wird durch Digestion von Cremor tartari mit Antimonoxyd dargestellt; dieses Salz krystallisirt in Tetraedern oder rhombischen Octaedern. An der Luft werden die Krystalle emailartig und undurchsichtig, zerfallen aber nicht.

Boraxweinstein.

Den Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) erhält man, wenn man gleiche Aequivalente saures weinsaures Kali und Borsäure in siedendem Wasser löst und die Lösung eintrocknet. Es bildet sich dann eine zähe Masse. Nach der sächsischen und preußischen Pharmacopoee versteht man unter Tartarus boraxatus eine Verbindung von weinsaurem Natron-Kali mit Borax, welche man durch Auflösen von Borax und Weinstein im Wasser, und Abdampfen der Lösung erhält. Sie ist von veränderlicher Zusammensetzung.

Saures weinsaures Ammoniak. $NH_4O, 2\bar{T}$.

Das saure weinsaure Ammoniak ist eine in Wasser eben so schwerlösliche Verbindung wie das Cremor tartari; in absolutem Alkohol ist sie vollständig unlöslich; dieser Eigenschaft wegen benutzt man diese Verbindung zur indirecten Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Körpern (vergleiche Seite 14).

Weinsaure Thonerde. $Al_2O_3 + \bar{T}$.

Die weinsaure Thonerde ist eine gummiartige, in Was-

ser sehr leicht lösliche Masse, die sich schon in der Natur in dem Lycopodium complanatum fertig gebildet vorfindet. Man benutzt diese Verbindung als Beizmittel in der Färberei. Zu diesem Zwecke vermischt man 2 Th. Weinsäure mit 8 Th. Alaun und löst das Gemenge in Wasser.

Reagentien auf Weinsäure.

Die Weinsäure und ihre Salze verbreiten beim Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Zucker; die wässrigen Lösungen werden durch überschüssiges Kalkwasser und durch Chlorcalciumlösung weiß gefällt; der Niederschlag ist in Ammoniaksalzen und in kalter Kalilauge löslich. Beim Erhitzen trübt sich die Kalilösung gallertartig, wird aber beim Erkalten wieder klar.

Metamorphose der Weinsäure in der Hitze.

Wenn man nach Frémy Weinsäure längere Zeit bei vorsichtiger Wärme schmilzt, so erhält man drei neue Säuren, die Tartralsäure $C_4 H_2 O_5 + {}^3/_4 HO$, die Tartrelsäure $C_4 H_2 O_5 + {}^1/_2 HO$ und die wasserfreie Weinsäure $C_4 H_2 O_5$. Diese drei Säuren sind nicht krystallisirbar, hygroscopisch, geben mit Kalk und Baryt lösliche Salze. Die letztere Säure geht unter Wasseraufnahme allmälig wieder in Tartrel- und Tartralsäure und endlich in krystallisirte Weinsäure über. Nach Laurent und Gerhardts neuen Untersuchungen erleidet die Weinsäure beim Schmelzen keinen Verlust an Wasser, sondern geht in eine gummiartige Säure, die Metaweinsäure und diese bei längerem Schmelzen in die Isoweinsäure $C_4 H_2 O_5 + {}^1/_2 HO$ über, aus welcher sich bei fortgesetztem Erwärmen die Isotartrinsäure $C_4 H_2 O_5$ bildet. Diese Angaben sind ziemlich dieselben, wie die Frémy's, nur unter verändertem Namen. — Wenn man Weinsäure längere Zeit bis über 100° erhitzt, so bildet sich Pyroweinsäure $C_6 H_3 O_5$, denn:

$$\underbrace{2C_4 H_2 O_5}_{\text{Weinsäure.}} \text{ minus } (HO + 2CO_2) = \underbrace{C_6 H_3 O_5}_{\text{Pyroweinsäure.}}$$

Bei noch höherer Temperatur geht **Pyrotraubensäure** $C_5H_3O_3$ über, denn:

$$\underbrace{C_6H_3O_5}_{\text{Pyroweinsäure.}} \text{ minus } (CO_2) = \underbrace{C_5H_3O_3}_{\text{Pyrotraubensäure.}}$$

Salpetersäure verwandelt Weinsäure in Oxalsäure und Kohlensäure $C_4H_2O_5 + 4O = C_2O_3 + 2CO_2 + 2HO$). Superoxyde oxydiren sie zu Ameisensäure und Kohlensäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, bilden sich Oxalsäure, Essigsäure und Wasser ($2C_4H_2O_5 = 2C_2O_3 + C_4H_3O_3 + HO$).

Traubensäure $C_4H_2O_5$ oder $\overline{U}$.

Die **Traubensäure**, Paraweinsäure oder Voghesensäure findet sich bisweilen im Traubensafte mit Kali verbunden als saures traubensaures Kali. Als Hydrat $C_4H_2O_5$, HO krystallisirt sie in schiefen rhomboïdischen Säulen, die sich in 6 Th. kaltem Wasser und in geringer Menge in Alkohol lösen. Die Traubensäure ist von saurem Geschmack. Man stellt sie aus dem sauren Kalisalze auf dieselbe Weise, wie die Weinsäure aus dem Cremor tartari dar. Sie ist mit der Weinsäure isomer, bildet analog zusammengesetzte saure und neutrale Salze, und erleidet in der Wärme dieselbe Metamorphose wie die Weinsäure. Traubensäure.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, daß erstere $5^3/_4$ Th. Wasser zur Lösung, letztere aber nur $^7/_{13}$ Th. Wasser bedarf. Die Krystalle der Traubensäure verwittern an der Luft. Die Krystallform beider ist verschieden. In einer Auflösung von traubensaurem Kalk in verdünnter Salzsäure entsteht durch Ammoniak sogleich ein weißer krystallinischer Niederschlag, während weinsaurer Kalk erst nach einiger Zeit gefällt wird. Traubensäure fällt Gypslösung, Weinsäure nicht. Das traubensaure Kali-Natron ist nicht krystallisationsfähig. Die Traubensäure hat kein Polarisationsvermögen, während die Unterscheidung der Traubensäure von der Weinsäure.

Weinsäure die Fähigkeit, die Polarisationsebene zu drehen, in hohem Grade besitzt.

Citronensäure $C_6 H_3 O_6$ oder $\bar{Ci}$.

Citronensäure. Vorkommen derselben.

Die **Citronensäure** findet sich meistens in Verbindung mit anderen organischen Säuren in vielen sauren Pflanzensäften z. B. in dem Safte der Citronen, Johannisbeeren, Tamarinden, Heidelbeeren, Erdbeeren, in geringer Menge an Kali und Kalk gebunden in den Zwiebeln und Kartoffeln.

Eigenschaften des Hydrates.

Das **Citronensäurehydrat** $C_6H_3O_6 + HO$. Wenn man eine bis nicht über 50^0 erhitzte Lösung von Citronensäure krystallisiren läßt, so scheidet sich die Verbindung $C_6 H_3 O_6, HO + HO$ aus. Durch Verwittern dieser Verbindung oder durch Stehenlassen einer heißen Lösung erhält man grade rhombische Säulen von Citronensäurehydrat, die angenehm sauer schmecken, sich in $^3/_4$ Th. kaltem und $^1/_2$ Th. siedendem Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

Darstellung der Citronensäure.

Man erhält die Citronensäure aus dem Citronensaft, durch Sättigen desselben mit Kreide, Auswaschen des abgeschiedenen citronensauren Kalkes mit **siedendem Wasser** und Zersetzen vermittelst Schwefelsäure.

Citronensaure Salze.

Die Citronensäure bildet mit Basen Salze, welche meist die Formel $3KO + 2\bar{Ci}$ haben. Sie sind, ausgenommen die Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich.

Constitution und Metamorphose der Citronensäure.

Berzelius gab der aus der heißen gesättigten Lösung abgeschiedenen Säure die Formel $C_4H_2O_4 + HO$; dieser Ansicht zu Folge wäre die Citronensäure mit der Aepfelsäure isomer. Liebig hält die Citronensäure für eine dreibasische Säure und giebt ihr die Formel $C_{12} H_5 C_{11} + 3HO$. Nach Marchand ist aber die wahre Formel der Citronensäure $C_6 H_3 O_6$. Wenn man Citronensäure schmilzt, so entweicht Kohlensäure, Kohlenoxydgas und ein wenig Aceton; bis auf 195^0 erhitzt, geht ein ölartiger Körper

über, der aus einem Gemenge zweier Säuren, der Itakon- und Citrakonsäure besteht. Im Anfang der Zersetzung bildet sich eine Säure, die Aconitsäure C_4HO_3, welche sich in der Natur im Aconitum Napellus findet.

Die Citronensäure unterscheidet sich von anderen ähnlichen Säuren dadurch, daß ihre oder ihrer Salze wässrige Lösung, durch Kalkwasser oder Kalksalze in der Kälte nicht, wohl aber in der Siedehitze gefällt werden. Der entstandene Niederschlag von citronensaurem Kalk ist unlöslich in Kali, löslich in Ammoniaksalzen. Reagentien auf Citronensäure.

Aepfelsäure $C_4H_2O_4$ oder $\overline{M}$.

Die Aepfelsäure oder Vogelbeersäure ist eine der verbreitetsten organischen Säuren, sie findet sich fast in allen sauren Säften, doch nie rein, sondern stets mit Weinsäure, Oxalsäure oder Citronensäure verbunden. Namentlich kommt sie in sauren Aepfeln, so wie in dem Safte der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) und in dem Hauslaub (Sempervivum tectorum) vor. Die Aepfelsäure tritt ferner als Zersetzungsprodukt des Asparagins auf. Aepfelsäure. Vorkommen derselben.

Die Aepfelsäure ist nur als Hydrat bekannt; sie bildet eine körnig krystallinische Masse, von sehr saurem Geschmack, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, in Lösungen selbst in verschlossenen Gefäßen sich zersetzt, Goldoxyd reducirt und mit Schwefelsäure erwärmt in Kohlenoxyd uud Essigsäure zerfällt ($2C_4H_2O_4 = C_4H_3O_3 + 4CO + HO$). Eigenschaften der Aepfelsäure.

Man erhält die Aepfelsäure durch Sättigen des Vogelbeersaftes mit kohlensaurem Kali, Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd und Behandeln des entstandenen unlöslichen Bleisalzes, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit überschüssigem Schwefelbaryum; das entstehende Schwefelblei entzieht der Masse den Farbestoff. Zur Abscheidung der Citronen- und der Weinsäure wird die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryt in der Siedehitze gesättigt. Aepfelsaurer Baryt bleibt in Lösung; der- Darstellung der Aepfelsäure.

selbe wird genau durch Schwefelsäure zersetzt, und die Lösung der Aepfelsäure im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft.

Aepfelsaure Salze.

Mit den Basen vereinigt sich die Aepfelsäure unmittelbar zu Salzen, die sich meist leicht im Wasser lösen. Ihre Formel ist $\bar{M} + RO$. Der Eigenschaft wegen, saure Salze zu bilden, rechnet Liebig die Aepfelsäure zu den zweibasischen Säuren und giebt ihr die Formel $C_8 H_4 O_8$. — Das Bleisalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; bei 100° schmilzt es unter Wasser zu einer harzähnlichen Masse, welche gleich dem Oel, dem Wasser wenig Berührungspunkte darbietet.

Metamarphose der Aepfelsäure in der Wärme.

Bis auf 120° erhitzt, erleidet die Aepfelsäure keine Zersetzung, bei 150° beginnt sie sich zu zerlegen, und bildet bei 180° nach Pelouze eine ölartige Flüssigkeit, die, wenn das Erhitzen in einer Retorte vorgenommen worden ist, in die Vorlage übergeht und beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet.

Equisetsäure.

Dieser Körper ist die Equiset- oder Maleïnsäure. Steigert man die Temperatur nur bis auf 150°, so entweicht Wasser und

Fumarsäure.

man erhält die Fumar- oder Paramaleïnsäure. Die erstere Säure findet sich in der Natur schon fertig gebildet im Equisetum, die letztere in dem Erdrauch (Fumaria officinalis) und in der Cetraria islandica. Beide haben die Formel $C_4 H O_3$ und sind demnach mit der Aconitsäure isomer. Sie unterscheiden sich von einander dadurch, daß die Equisetsäure sich in Wasser sehr leicht löst, während die Fumarsäure 200 Th. desselben bedarf. Erstere giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag; letztere fällt aber Silber aus Lösungen, in welcher durch Salzsäure die Gegenwart des Silbers nicht mehr angezeigt wird. Man hat deßhalb die Fumarsäure als Reagens auf Silber vorgeschlagen. Durch eine eigenthümliche Gährung geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über.

Reagentien auf Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure giebt bei vorsichtigem Erhitzen in einem Probiergläschen ein krystallinisches Produkt (Equisetsäure). Wird

eine wässrige Lösung derselben mit Kalkwasser neutralisirt, so entsteht weder in der Kälte noch in der Siedehitze ein Niederschlag. Das Verhalten des Bleisalzes in siedendem Wasser ist gleichfalls für die Aepfelsäure charakteristisch.

Gerbsäuren.

Gerbsäuren. Allgemeines über dieselben.

In einer großen Anzahl von Pflanzen kommen eigenthümliche Verbindungen vor, deren hauptsächlichster Charakter es ist, mit Leim constante Verbindungen einzugehen, welche sich in Wasser nicht lösen und sich durch die Eigenschaft, nicht zu faulen, auszeichnen. Diese Verbindungen bezeichnet man mit dem Namen Leder, und den Körper, der die Umwandelung der Haut in Leder bewirkt, den Gerbstoff oder das Tannin. Pelouze zeigte, daß der Gerbstoff in den verschiedenen Pflanzen verschieden sei und wies zugleich nach, daß der Gerbstoff stets saure Eigenschaften besitze; er gab deßhalb den Gerbstoff den Namen Gerbsäure. Man unterscheidet jetzt eine eisenschwärzende Gerbsäure, die Eichengerbsäure (acid. quercitannicum), und vier eisengrünende, die Chinagerbsäure (ac. cinchotannic.), die Catechugerbsäure (ac. mimotannic.), die Kinogerbsäure (ac. coccotannic.) und die Kaffeegerbsäure. Wir führen hier nur die Eichengerbsäure als die wichtigste der Gerbsäuren an.

Eichengerbsäure. $C_{18}H_8O_{12}$. Vorkommen derselben.

Die Eichengerbsäure findet sich in dem ganzen Geschlecht Quercus, in der Tormentille, im Blauholz, in der Buche, Esche, überhaupt in einer großen Anzahl zusammenziehend schmeckender Pflanzen nnd Pflanzentheile.

Eigenschaften derselben.

Die Eichengerbsäure erscheint in Gestalt einer weißgelblichen, nicht krystallinischen, schwammigen Masse, die sich in Wasser und Alkohol, aber fast nicht in Aether löst. Die wässrige Lösung reagirt sauer und schmeckt stark zusammenziehend. Sie reducirt die Oxyde edler Metalle, fällt Eisenoxydulsalze nicht, Eisenoxyd aber schwarzblau.

Darstellung der Eichengerbsäure.

Man stellt die Eichengerbsäure am besten aus zerstoßenen Galläpfeln nach der Deplacirungs- oder Verdrängungsmethode dar. Man bringt die Galläpfel in einen länglichen Trichter, der unten mit etwas Baumwolle verstopft ist und setzt den Trichter auf eine Flasche, wie die beistehende Figur (Fig. 16.) zeigt. Auf die Galläpfel gießt man wasserhaltigen Aether, das Wasser löst die Gerbsäure auf, der Aether andere Substanzen. Beide Flüssigkeiten laufen ab und trennen sich in der Flasche in zwei Schichten; die obere ätherische wird abgegossen und die untere im luftleeren Raume eingedampft.

Fig. 16.



Gerbsaure Salze.

Die gerbsauren Salze oder Tannate bieten nichts Besonderes dar. Das gerbsaure Eisenoxyd ist in der Tinte enthalten und bildet zum Theil das Färbende derselben.

Metamorphose der Eichengerbsäure.

Bei einer Temperatur von 200° zerfällt die Gerbsäure in Pyrogallussäure $C_6H_3O_3$ und Wasser ($3C_{18}H_8O_{12} = 8C_6H_3O_3 + 6CO_2$); bei 250° liefert die Gerbsäure Metagallussäure $C_6H_2O_2$, Wasser und Kohlensäure ($3C_{18}H_8O_{12} = 8C_6H_2O_2 + 8HO + 6CO_2$). Setzt man eine wässrige Gerbsäurelösung der Luft aus, so zerfällt die Gerbsäure unter Aufnahme von 8 Aeq. Sauerstoff und Abgabe von 4 Aeq. Kohlensäure in 2 Aeq. Gallussäure, denn:

$$\underbrace{(C_{18}H_8O_{12} + 8O)}_{\text{Gerbsäure.}} - 4CO_2 = \underbrace{2C_7H_3O_5 + HO}_{\text{Gallussäurehydrat.}}$$

Die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure wird jedoch nicht nur durch Oxydation, sondern auch durch Hefe, Käse, Fleisch u. s. w. bereitet. — Durch verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilösung bildet die Gerbsäure Gallussäure und Essigsäure, denn:

$$\underbrace{C_{18}H_8H_{12}, HO}_{\text{Gerbsäurehydrat.}} = \underbrace{2C_7H_3O_5}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure.}}$$

Die Gerbsäure ist das wirksame Princip bei der Lederbereitung vermittelst Lohe, Catechu, Bablah, Dividivi u. s. w. Sie dient ferner zur Darstellung der Tinte, zum Schwarzfärben, in der Medicin als adstringirendes Mittel und als Gegengift gegen Alkaloide. In der Chemie benutzt man die Gerbsäure zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide, zur Abscheidung des Leims und zur Reduction des Goldes. Man erkennt und unterscheidet die Gerbsäure von der Gallussäure durch ihr Verhalten gegen Leim, so wie von anderen Säuren durch die erwähnte Reaktion gegen Eisenoxydsalze. Anwendung und Reagentien der Gerbsäure.

Die Gallussäure ist ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure und begleitet dieselbe häufig in der Natur; sie krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, leichter noch in Alkohol lösen. Die Gallussäure fällt Leimlösung nicht. Man erhält die Gallussäure, indem man eine Gerbsäurelösung monatelang an der Luft stehen läßt. Beim Erhitzen zerfällt sie wie Gerbsäure in Pyro- und Metagallussäure. Neben der Gallussäure erzeugt sich aus der Gerbsäure nach Erdmann noch eine andere Säure, die Ellagsäure $C_7H_2O_4$, die schon in der Natur in der Tormentilla, so wie in Eingeweidenconcrementen (Bezoaren) gewisser ostindischer Gazellenarten vorkommt. Durch Erhitzen der Gallussäure mit Schwefelsäure erhält man die Paraellagsäure $C_7H_2O_4$. Saurer kohlensaurer Kalk giebt mit Gerbsäurelösung, namentlich beim Sieden eine indigblaue Färbung. Gallussäure. $C_7H_3O_5$.

Chinasäure $C_{14}H_{10}O_{10}$.

Die Chinasäure findet sich in der Chinarinde in Verbindung mit Chinin und Cinchonin, und außerdem in dem inneren Chinasäure.

Theile der Tannenrinde. Sie krystallisirt mit einem Aequivalent Wasser in schiefen, rhomboïdischen Prismen; sie schmeckt stark sauer und löst sich in Wasser und Alkohol. Man stellt sie dar, indem man die Chinarinde mit Wasser auszieht, die mit aufgelösten Alkaloide durch Kalkmilch fällt, und die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung bis zur Syrupsdicke eindampft. Nach einiger Zeit erhält man daraus einen krystallinischen Brei, der aus chinasaurem Kalke besteht. Derselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und die vom Gyps getrennte Flüssigkeit zum Krystallisiren abgedampft. — Wenn man Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu glänzenden, goldgelben Nadeln andichten. Diese Krystalle sind das Chinon oder Chinoyl $C_{12} H_4 O_4$. Dieser Körper löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Er ist sehr flüchtig und verbreitet einen starken, zu Thränen reizenden, jodähnlichen Geruch. Leitet man durch eine wässrige Lösung von Chinon schwefligsaures Gas, so scheiden sich beim Verdunsten der Flüssigkeit farblose, regelmäßige Krystalle von farblosem Hydrochinon aus. Durch die Einwirkung von Chinon auf farbloses Hydrochinon erhält man das grüne Hydrochinon, einen der schönsten Körper der organischen Chemie; es krystallisirt in dünnen, langen, grünmetallglänzenden Nadeln.

Chinon.

Mekonsäure $C_7 HO_6$.

Mekonsäure.

Die Mekonsäure findet sich im Opium; sie erscheint in reinem Zustande in weißen, glimmerartigen Schuppen, die sich nur wenig in kaltem Wasser, dagegen in 4 Th. siedendem lösen. Sie krystallisirt mit zwei Aequivalenten Wasser, die sie bei 100^0 verliert. Bis auf 200^0 erwärmt oder durch Kochen der wässrigen Lösung zerfällt die Mekonsäure in Kohlensäure und Komensäure $C_6 H_2 O_5$ ($C_7 H_2 O_7 = C_6 H_2 O_5 + CO_2$); bis auf 250^0 erhitzt,

zerfällt die Mekonsäure in Pyromekonsäure $C_{10}H_3O_5$, Kohlensäure und Wasser ($2\,C_7H_2O_7 = C_{10}H_3O_5 + 4\,CO_2 + HO$). Man stellt die Mekonsäure aus dem kaltbereiteten wässrigen Opiumauszug durch Versetzen mit Chlorcalcium und Zersetzen des mekonsauren Kalkes vermittelst Salzsäure dar. Ihr wesentlichster Charakter ist der, in ihrer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt zu werden.

3. Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen.

Hippursäure $C_{18}H_8NO_5 + HO$.

Die Hippursäure oder Harnbenzoesäure macht einen nie fehlenden Bestandtheil des Harns der Grasfresser aus. Es ist interessant, daß die Hippursäure sich in dem Thiere nur in der Ruhe erzeugt; in der Arbeit und bei nicht übermäßigem Futter bildet sich Benzoesäure. Eingenommene Benzoe- oder Zimmtsäure wird in dem Harn als Hippursäure ausgeschieden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Vorkommen des Cumarins (siehe Seite 51) in vielen Gräsern mit der Hippursäurebildung in Verbindung steht. Hippursäure. Vorkommen und Bildung.

Die Hippursäure erscheint in weißen, spießigen Krystallen, die sich in 400 Th. kaltem, in einer geringeren Menge siedendem Wasser lösen. Sie löst sich leicht in Alkohol, fast nicht in Aether. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Bei gelindem Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, zuerst entweicht Benzoesäure und benzoesaures Ammoniak, endlich Blausäure und in der Retorte bleibt eine stickstoffhaltige Kohle zurück. Eigenschaften.

Man stellt die Hippursäure dar, indem man Pferdeharn bis auf $1/_{10}$ abdampft und daraus mit Salzsäure die Hippursäure fällt. Die erhaltene rohe Hippursäure wird mit Kalkmilch gekocht, Darstellung der Hippursäure.

aus dem Kalksalz der Kalk durch kohlensaures Kali entfernt, und aus dem Kalisalz die Hippursäure durch Salzsäure gefällt. Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Constitution der Hippursäure. Man kann die **Hippursäure** betrachten als zusammengesetzt 1) aus Cyanwasserstoffsäure und Mandelsäure (ameisensaurem Bittermandelöl); 2) aus fumarsaurem Benzamid; 3) aus Benzoesäure und Glycocoll und 4) aus Amid und Cumarinsäure.

Harnsäure $C_{10} H_4 N_4 O_6$.

Harnsäure. Vorkommen derselben. Die **Harnsäure** oder Lithensäure kommt in thierischen Secreten, meist im Harn vor. Am reichlichsten ist sie in den Excrementen der Schlangen enthalten, welche fast gänzlich aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Sie findet sich ferner in den Excrementen der Vögel und im Guano, in mehreren Schneckenarten, und als harnsaures Natron in den Gichtknoten.

Eigenschaften der Harnsäure. Die **Harnsäure** krystallisirt in kleinen, farblosen Schuppen oder Nadeln; gewöhnlich aber stellt sie ein zart anzufühlendes, weißes Pulver dar. Sie ist ohne Geruch und Geschmack, röthet feuchtes Lakmuspapier und löst sich in 10,000 Th. kaltem Wasser; in Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Von Borax-, Lithion- und Sodalösungen wird sie in großer Menge aufgenommen, so daß diese Lösungen mit vielem Erfolge bei Harnsteinen und namentlich bei Nierensteinen angewendet werden können.

Darstellung der Harnsäure. Die **Harnsäure** wird am einfachsten aus Schlangenexcrementen dargestellt, indem man dieselben in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung in eine große Menge Wasser gießt, wobei sich die Harnsäure fast rein ausscheidet. Außerdem erhält man sie durch Lösen der Schlangenexcremente in Kali und Zersetzen der Kalilösung mittelst Salzsäure.

Constitution und Metamorphose der Harnsäure. Nach Liebig ist die Harnsäure eine Verbindung von Harnstoff mit einer eigenthümlichen Säure, der **Urilsäure** $C_8 N_2 O_4$.

Bei der trocknen Destillation giebt die Harnsäure kohlensaures Ammoniak, Cyanursäure und Harnstoff. Durch Kochen mit Bleisuperoxyd wird neben Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure, auch noch Allantoin gebildet, ein Stoff, der sich schon in der Natur in der Allantois der Kühe findet. Harnsäure, Kali und Kaliumeisencyanid giebt ebenfalls Allantoin, Lantanursäure $C_6 H_2 N_4 O_6$ und Hidantoinsäure $C_8 H_4 N_8 O_8$, welche letztere mit dem Oxamid polymer ist. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entstehen eine große Anzahl von Körpern. Behandelt man Harnsäure mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man das Alloxan $C_8 H_4 N_2 O_{10}$, mit verdünnter Salpetersäure das Alloxantin $C_8 H_5 N_2 O_{10}$. Alloxan und Aetzkali bilden Alloxansäure $C_4 HNO_4$. Alloxan und essigsaures Bleioxyd bilden Mesoxalsäure $C_3 O_4$. Alloxan und Ammoniak geben Mykomelinsäure $C_8 H_5 N_4 O_5$. Alloxan und schweflige Säure geben Thionursäure $C_8 H_7 N_3 S_2 O_{10}$ u. s. w. Wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung vorsichtig abdampft, bis sie trocken zu werden beginnt, und dann einige Tropfen Ammoniak zusetzt, so entsteht eine prächtig purpurrothe Färbung, welche für die Harnsäure characteristisch ist. Diese rothe Färbung rührt von einem in der Flüssigkeit gelösten grünmetallglänzenden Körper, dem Murexid $C_{12} H_6 N_5 O_8$ her. *Reagens auf Harnsäure.*

Ueber Galle und Gallensäure.

Ueber Galle überhaupt. Die Galle ist die bekannte in der Gallenblase enthaltene Secretion, die braun oder grün gefärbt, fadenziehend, von eigenthümlich ekelerregendem Geruche und bittersüßem Geschmacke ist. Sie reagirt fast immer alkalisch. Die Ochsengalle, die am meisten untersucht worden ist, besteht aus Gallenschleim, Gallenfarbstoff (Cholepyrrhin), Cholesterin, Fett und den Natronsalzen zweier Säuren, von denen die eine stickstoffhaltig, aber schwefelfrei, die

Cholsäure oder Gallensäure, die andere dagegen schwefel- und stickstoffhaltig ist, Choleïnsäure *). Alle untersuchten Gallen zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction, die darin besteht, daß, wenn die Galle mit einigen Tropfen Zuckerlösung und Schwefelsäurehydrat vermischt wird, so daß sich die Flüssigkeit stark erhitzt, dieselbe sich prächtig violett färbt.

Cholsäure. Die Cholsäure oder Gallensäure $C_{52}H_{43}NO_{12}$ besteht aus feinen weißen Nadeln, die sich in 300 Th. kaltem und 120 Th. siedendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung ist von bittersüßem Geschmack und röthet Lackmus. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether. Durch Behandeln mit kochendem Wasser geht sie in eine unlösliche Modification, in die Paracholsäure über. Mit Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme von 2 Aequivalent Wasser in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, die Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$. Mit Säuren erleidet sie dieselbe Spaltung, die Cholalsäure wird aber sogleich zersetzt und giebt, je nachdem die Einwirkung der Säure längere oder kürzere Zeit dauert, Choloidinsäure $C_{48}H_{39}O_9$ oder Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$. Man erhält die Cholsäure, indem man frische Galle mit Bleizuckerlösung fällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kochendem Alkohol behandelt, abermals filtrirt und durch das Filtrirte Schwefelwasserstoffgas leitet. Nach 12—24 Stunden ist die Flüssigkeit von einer Masse von sternförmigen Nadeln von

---

*) Zur leichteren Uebersicht der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer Zersetzungsproducte mag folgendes Schema dienen.

Galle.

Cholsäure $C_{52}H_{43}NO_{12} + 2HO$ — Choleinsäure $C_{52}H_{45}NS_2O_{14} + 2HO$

Cholalsäure + Glycocoll — Cholalsäure + Taurin

$C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_5NO_4$ — $C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_7NS_2O_6$

Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10} - HO$ = Choloidinsäure $C_{48}H_{39}O_9$

Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10} - 4HO$ = Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$.

Cholsäure erstarrt. Die Choleinsäure $C_{52} H_{45} NS_2 O_{14}$ zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cholalsäure und Taurin $C_4 H_8 NS_2 O_6$. Ueber diese Stoffe siehe weiter unten.

Die Alkaloïde.

Die Alkaloïde oder organischen Basen kommen im Pflanzenreiche hauptsächlich in solchen Familien vor, welche auf den thierischen Organismus heftig einwirken. Sie sind in den Pflanzen fertig gebildet enthalten und kommen darin in Form saurer Salze vor. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften den unorganischen Basen, obgleich sie weit schwächer sind. Sie sind meistens fest und krystallisirbar, einige jedoch, wie das Emetin und Veratrin kennt man nur im amorphen Zustande, nur wenige sind flüssig, wie das Coniin und Nicotin. Ebenso wie die unorganischen Basen, reagiren die Lösungen der Alkaloïde alkalisch und bläuen geröthetes Lakmuspapier. Mit Säuren bilden sie Salze, welche durch Electrolyse ebenfalls in Base und Säure zersetzt werden. Im Allgemeinen sind die Alkaloïde in Wasser wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Einige Alkaloïde lösen sich in Aether nicht, man benutzt häufig diesen Umstand, um zwei gemeinschaftlich in einer Pflanze vorkommende Alkaloïde zu trennen (Chinin und Cinchonin). Alkaloïde. Allgemeines über dieselben.

Die Alkaloïde bestehen sämmtlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, obgleich letzterer Körper in einigen Alkaloïden, wie in dem Nicotin fehlt. Die Sättigungscapacität eines Alkaloïds richtet sich aber nicht nach der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs, sondern nach der Menge des Stickstoffs, der in dem Alkaloïd in Form von Ammoniak angenommen werden kann. Wenn sich ein Alkaloïd mit einer Sauerstoffsäure verbindet, so wird stets ein Aequivalent Wasser aufgenommen. Bei der Verbindung mit einer Wasserstoffsäure Sättigungscapacität der Alkaloïde.

wird nicht wie bei der Verbindung mit einem Metalloxyd unter Wasserabscheidung eine Chlorverbindung gebildet, sondern es bildet sich salzsaures Alkaloïd.

Ueber die Constitution und allgemeine Charaktere der Alkaloïde.

Die **Alkaloïde** lassen sich nicht als die Oxyde eines Radikals betrachten. Gegen eine solche Ansicht spricht die Sättigungscapacität und die Nichtzerlegbarkeit eines Alkaloïds vermittelst der galvanischen Säule. Die Alkaloïde scheinen vielmehr gepaarte Verbindungen, bestehend aus Ammoniak und einem sogenannten organischen Paarling, zu sein. Sie stehen demnach in einem ähnlichen Verhältnisse zum Ammoniak wie z. B. die Benzoeschwefelsäure zur Schwefelsäure; ebenso wie die genannte Säure sauer bleibt, obgleich ein anderer Körper hinzugetreten ist, behalten auch die Alkaloïde die alkalische Eigenschaft des Ammoniaks bei, ungeachtet letzteres mit einem andern Körper verbunden ist. Durch die genannten Eigenschaften unterscheidet sich ein Alkaloïd wesentlich von andern organischen basischen Körpern wie z. B. dem Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. — Die allgemeinen Charactere der Alkaloïde, welche zu gleicher Zeit dazu beitragen können, die Gegenwart eines Alkaloïds nachzuweisen, sind folgende: **Gerbsäure** fällt die Alkaloïde aus ihren Lösungen als unlösliche doppelt gerbsaure Alkaloïde. **Quecksilberchlorid** giebt mit den salzsauren Alkaloïden eine weiße, unlösliche Verbindung beider. **Platinchlorid**, krystallinische, sehr lösliche, den Platinalsalmiak analog zusammengesetzte Verbindungen. Eine Verbindung von **Jodkalium mit Jodquecksilber** (KJ + HgJ) erzeugt in den Lösungen der Alkalien gelblichweiße, pulverförmige Niederschläge, die aus Quecksilberjodid und jodwasserstoffsaurem Alkaloïd bestehen, diese Reaction ist unter allen die empfindlichste. Außerdem dienen Jodkalium, Kaliumbijodid, ätzende und kohlensaure Alkalien, Jodsäure und Rhodankalium zum Erkennen der Alkaloïde.

Ueber die Bildung der Alkaloïde.

Obgleich oben angegeben wurde, daß die Alkaloïde haupt-

sächlich und fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen, giebt es doch auch deren, die aus pflanzlichen und thierischen organischen Substanzen durch die Einwirkung chemischer Agentien erst entstehen. Der frühern Benennung Pflanzenbase für Alkaloïd ist nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr gerechtfertigt. Von den künstlich dargestellten organischen Basen führe ich beispielsweise an das Anilin, Chinolin oder Leukol, Pyrrhol, Petinin, Picolin, welche sämmtlich durch trockne Destillation der Steinkohlen und thierischen und vegetabilischen stickstoffhaltigen Substanzen entstehen; das Furfurin aus dem Furfurol, einem durch Destillation von Kleie mit Schwefelsäure entstandenen Oele; das Thiosinnamin aus dem Senföl; das Thialdin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak; der Harnstoff durch Umsetzung des cyansauren Ammoniaks u. s. w. Die Anzahl der künstlichen Alkaloïde wächst mit jedem Tage und es ist zu erwarten, daß auch in kurzer Zeit diejenigen dargestellt werden, welche die Natur hervorbringt.

Die Darstellung der festen Pflanzenalkoïde beruht auf einer Ausziehung und Zersetzung der in den Pflanzen enthaltenen Salze der Alkaloïde. Zu diesem Zwecke wird ein wässriger oder schwach weingeistiger Auszug des Pflanzentheils mit einer starken unorganischen Base, wie mit Kalk, Talkerde, Kali oder Ammoniak versetzt, und das gefällte Alkaloïd mit Alkohol oder Aether aufgenommen. Aus den alkoholischen Lösungen erhält man es in reinem Zustande. Dieses Verfahren ist das allgemein angewendete, und es erleidet nur dann einige Abänderungen, wenn es sich um die Trennung zweier in derselben Pflanze vorkommenden Alkaloïde (Strychnin und Brucin, Chinin und Cinchorin) handelt. Die Darstellung der flüchtigen Pflanzenalkaloïde ist dieselbe wie die des Ammoniaks aus dem Salmiak; man zersetzt das in der Pflanze enthaltene Alkaloïdsalz durch eine starke Base und destillirt das flüchtige Alkaloïd über.

Ueber die Darstellung der Pflanzenalkaloïde.

Die einzelnen Alkaloïde.

Nachdem wir die Darstellung der Alkaloïde im Allgemeinen angeführt, mag es genügen, die wesentlichsten derselben und ihre hauptsächlichsten Eigenschaften in der Kürze vorzuführen. Diese sind: Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codein, Narcotin, Papaverin, Veratrin, Atropin, Caffein, Theobromin, Coniin, Nicotin und der Harnstoff. Die übrigen künstlich dargestellten Basen werden als Zersetzungsproducte bei den betreffenden Körpern erwähnt werden.

Chinin $C_{20}H_{12}NO_2$.

Chinin.

Das Chinin findet sich in den Chinarinden, vorzüglich in der Königschina, an Chinasäure gebunden. Es krystallisirt schwierig und läßt sich nur in Krystallen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt; es ist von außerordentlich bitterem Geschmack, in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Beim Erhitzen schmilzt das Chinin zu einer harzähnlichen, durchscheinenden Masse, dem amorphen Chinin oder Chinoidin. Das Chinin bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure und das salzsaure Salz officinell sind. Von den übrigen Alkaloïden unterscheidet sich das Chinin dadurch, daß eine mit Chlorwasser versetzte wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt einen schöngrünen Niederschlag (Dalleiochin) erzeugt. Von dem Cinchonin läßt sich das Chinin durch Aether trennen und unterscheiden, in welcher Flüssigkeit ersteres Alkaloïd fast unlöslich ist.

Cinchonin $C_{20}H_{12}NO$.

Cinchonin.

Das Cinchonin findet sich mit dem Chinin vorzüglich in der Huanoco-Chinarinde; es krystallisirt in größeren, vierseitigen Säulen, ist von minder bitterem Geschmack als das Chinin und

erzeugt mit Rhodankalium einen aus glänzenden Flittern bestehenden Niederschlag. Es läßt sich zum Theil sublimiren und giebt dabei kein Wasser ab, wie das Chinin.

Strychnin $C_{44} H_{24} N_2 O_4$.

Das Strychnin findet sich in den Strychnosarten in Gesellschaft mit Brucin. Es kommt ferner in dem Pfeilgifte vor, welches die Eingebornen auf Borneo anwenden, und von denselben Woocara oder Upas-Tieute genannt wird. Man hielt die mit Strychnin und Brucin verbundene Säure früher für eine eigenthümliche, und nannte sie Igasursäure; es ist aber nachgewiesen worden, daß diese Säure Milchsäure ist. — Von dem Brucin trennt man das Strychnin, daß man von dem mit verdünntem Alkohol gemachten Auszug den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Talkerde fällt und den Niederschlag im Alkohol löst; es krystallisirt zuerst der größte Theil des Strychnins heraus. Die zurückbleibende Mutterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt, wodurch sich zuerst salpetersaures Strychnin und darauf salpetersaures Brucin ausscheidet. Strychnin. Darstellung und Trennung vom Brucin.

Das Strychnin erscheint in weißen, glänzenden Octaedern oder vierseitigen Prismen, die von überaus bitterem Geschmacke sind, sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem kaum lösen; dasselbe gilt von Alkohol und Aether. Am leichtesten löst es sich in verdünntem Weingeist. Mischt man eine Strychninsalzlösung mit Jodsäure, so wird die Flüssigkeit beim Erhitzen violett und setzt nach längerem Stehen einen schwärzlichen Niederschlag ab. Bringt man einen Tropfen englische Schwefelsäure, welche ungefähr $^1/_{100}$ Salpetersäure enthält, auf ein Uhrglas, setzt etwas Strychnin oder ein Strychninsalz, und darauf ein Körnchen Bleisuperoxyd (PbO_2) hinzu, so entsteht eine blaue, bald ins Violette, und dann ins Grüne übergehende Färbung. Das Strychnin gehört zu den tödtlichsten Giften. Eigenschaften des Strychnins.

Brucin $C_{44} H_{25} N_2 O_7$.

Brucin.

Das Brucin kommt mit dem Strychnin in den Strychnosarten und außerdem in der Brucea vor. Es erscheint als weißes, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, am leichtesten in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löst. Durch Brom nimmt das Brucin eine blaue Farbe an; Salpetersäure löst es mit hochrother Farbe, diese Färbung geht beim Erhitzen in eine gelbe über; setzt man zu der rothen, salpetersauren Lösung etwas Zinnchlorür, so entsteht eine violette Farbe.

Opiumalkaloïde.

Opium.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der noch grünen Mohnköpfe (Papaver somniferum); es erscheint als harte, trockne, auf dem Bruche glänzende Masse von betäubendem Geruche und anhaltend bitterem Geschmacke. Es finden sich in dem Opium die Alkaloïde Morphin, Narcotin, Codein und das Papaverin, so wie zwei indifferente Stoffe das Narceïn und das Meconin.

Trennung dieser Stoffe von einander.

Man stellt die genannten Stoffe aus dem Opium dar, indem man 1) einen wässrigen Opiumauszug mit Magnesia kocht; das Morphin ist in dem Opium als mekonsaures und schwefelsaures enthalten. Indem durch das Kochen mit Magnesia das mekonsaure Salz zersetzt wird, fällt das Morphin in der Flüssigkeit mit dem Narcotin zu Boden. Durch Digestion mit schwachem Alkohol, in welchem sich nur das Narcotin löst, werden beide Alkaloïde von einander getrennt. Nachdem diese beiden Körper abgeschieden worden sind, entfernt man die Mekonsäure durch Chlorcalcium, dampft die vom mekonsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali zur Trockne ein, und zieht den Rückstand mit Aether aus; aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Codeïn aus. Das Papaverin findet sich in den Rückständen von der

Darstellung des Morphines. Wenn aus dem Opiumauszug alle Basen und die Mekonsäure abgeschieden worden sind, so läßt man die mekoninhaltige Flüssigkeit einige Tage stehen, wodurch sich das Narceïn krystallinisch ausscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man das Mekonin. Die drei letztgenannten Körper sind nur wenig untersucht; das Papaverin $C_{40}H_{21}NO_8$ zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher das salzsaure Salz krystallisirt; es hat ferner die Eigenschaft, durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt zu werden.

Das Morphin oder Morphium $C_{35}H_{20}NO_6$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, sechsseitigen Säulen, schmilzt in der Wärme und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, löst sich in 1000 Th. kaltem und 500 Th. siedendem Wasser, in 24 Th. siedendem Alkohol, aber nicht in Aether. Durch neutrales Eisenchlorid wird es blau, durch Salpetersäure roth gefärbt, die letztere Färbung geht auf Zusatz von Zinnchlorür in eine schmutzig gelbe über. Jodsäure wird unter Jodabscheidung zersetzt, bei verdünnten Lösungen werden dieselben dadurch braun gefärbt; diese Reaction ist auf Morphium die empfindlichste. Morphin.

Das Codeïn $C_{35}H_{20}NO_5$ krystallisirt in großen, glänzenden Octaëdern, welche sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber nicht in wässrigen Alkalien lösen. Es wird von Salpetersäure nicht roth und von Eisenoxydsalzen nicht blau gefärbt. Die Salze des Codeïns werden durch Rhodankalium gefällt. Codeïn.

Das Narcotin $C_{40}H_{20}NO_{12}$ krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, geraden rhombischen Säulen, die in der Wärme unter Verlust ihres Krystallwassers schmelzen, sich in 500 Th. siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen. Das Narcotin wird durch Schwefelsäure, die eine Spur Salpetersäure enthielt, blutroth gefärbt. Narcotin.

Veratrin. Das **Veratrin** (Formel ungewiß) kommt mit dem Jervin in dem Sabadillsamen (Veratrum Sabadilla), in der weißen Nieswurzel (Radix Hellebori albi s. Veratri albi), und in mehreren Colchicaceen vor. Das Veratrin erscheint als weißes oder gelbliches krystallinisches Pulver von scharfem bitterm Geschmack und den giftigsten Eigenschaften. In geringster Menge in die Nase gebracht, erregt es das heftigste Niesen. Es löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Bei 55° schmilzt es zu einer wachsähnlichen Masse. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, ballt es sich zusammen und löst sich langsam mit gelblichrother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

Atropin. Solanin und Emetin. Das **Atropin** findet sich in der Atropa Belladonna, das **Solanin** in der Familie der Solaneen, besonders in den Kartoffelkeimen, und das **Emetin** in der Brechwurzel (Cephaëlis Ipecacuanha). Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Caffeïn oder Theïn. Das **Caffeïn**, **Theïn** oder **Guaranin** $C_{16}H_{10}N_4O_4$. Dieser interessante Stoff findet sich in den **Kaffeebohnen**, dem **Thee**, in der Guarana (den Früchten von Paulinia sorbilis und in den Blättern von Ilex paraguariensis). Es erscheint als ein in seidenartigen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 170° schmilzt und bei 384° sich unzersetzt verflüchtigt; es ist von bittrem scharfem Geschmacke und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Caffeïn verhält sich gegen Säuren als eine schwache Base, so daß es in manchen Lehrbüchern bei den indifferenten Körpern angeführt worden ist. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Mit Salpetersäure übergossen und vorsichtig abgedampft, bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak hell purpurroth färbt; durch Kali wird diese Färbung erstört (Unterschied von der Harnsäure). Man stellt das Caffeïn aus dem wässrigen Kaffeebohnenauszuge dar, indem man denselben mit Bleiessig fällt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten

Flüssigkeit das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampft. Mit Barytwasser gekocht, zersetzt sich das Caffeïn unter Bildung von Ameisensäure und Cyansäure. In Bezug auf die Constitution des Caffeïns ist zu bemerken, daß es die Bestandtheile von 4 Aeq. Cyansäure $C_8 N_4 O_4$, 2 Aeq. Aether $2C_4 H_5 O$ minus 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Das Theobromin $C_{14} H_8 N_4 O_4$ ist in den Cacaobohnen (Theobroma Cacao) enthalten und wird daraus auf ähnliche Weise, wie das Caffeïn aus den Kaffeebohnen dargestellt. Es erscheint als weißes, krystallinisches Pulver, das sich nur sehr wenig in heißem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei 250° verflüchtigt es sich unter Zurücklassung von Kohle. Zwischen der Formel des Caffeïns und des Theobromins findet eine merkwürdige Beziehung statt, addiren wir zum Theobromin $C_{14} H_8 N_4 O_4$ 2 Aeq. ölbildendes Gas C_2H_2, so erhalten wir die Formel des Caffeïns $C_{16} H_{10} N_4 O_4$. Theobromin.

Das Coniin $C_{17}H_{17}N$ und das Nicotin $C_{20}H_{14}N_2$ sind beide flüssige, flüchtige Alkaloïde. Das erste findet sich in dem Schierling (Conium maculatum), und bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von durchdringendem, dem Katzenharn ähnlichen Geruch und 0,89 spec. Gew. Es siedet bei 212°. Das Nicotin kommt in den Tabaksblättern vor; es bildet ein farbloses Oel von betäubendem Tabaksgeruch, das sich in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen löst. Es erstarrt bei 10° und siedet bei 246°. Coniin und Nicotin.

Der Harnstoff oder das Ureum $C_2 H_4 N_2 O_2$ bildet den Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und namentlich der fleischfressenden; er findet sich ferner in verschiedenen anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blute, im Fruchtwasser, und ist auch in der neuesten Zeit in den Augen entdeckt werden. Der Harnstoff krystallisirt gewöhnlich aus der weingeistigen Lösung in langen, weißen Prismen, die von salpeterartigem Geschmack sind Harnstoff.

und sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösung reagirt vollkommen neutral. Man stellt den Harnstoff 1) aus dem des Morgens gelassenem Harne dar, indem man denselben bis zur Syrupsdicke abdampft, mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure vermischt, die ausgeschiedenen, gelbgefärbten Blättchen von salpetersaurem Harnstoff im Wasser löst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, im Wasserbade verdunstet und den Harnstoff mittelst Alkohol auszieht; 2) durch Umsetzung aus dem cyansauren Ammoniak; diese Verbindung erzeugt man durch Zersetzen von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak; es bildet sich schwerlösliches schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, beide Salze werden durch Alkohol getrennt.

$$\underbrace{KO, C_2NO}_{\text{cyans. Kali,}} + \underbrace{NH_4O, SO_3}_{\text{schwefels. Ammoniak,}} = \underbrace{KO, SO_3}_{\text{schwefels. Kali,}} + \underbrace{NH_4O, C_2NO}_{\text{cyans. Ammoniak.}}$$

Indem aber die Atome des cyansauren Ammoniaks sich während des Abdampfens anders gruppiren, bildet sich Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$, welcher mit dem cyansauren Ammoniak metamer ist. Ueber die Darstellung des cyansauren Kalis aus Blutlaugensalz und Braunstein siehe weiter unten bei den Cyanverbindungen.

Constitution und Metamorphose des Harnstoffs.

Sowie man in jedem Alkaloïd Ammoniak mit einem unbekannten Radikal verbunden annimmt, betrachtet man auch den Harnstoff als die Verbindung von Ammoniak mit dem Oxyd eines hypothetischen Radikals, des Urens C_2HN, demnach als Urenoxyd-Ammoniak ($C_2HNO_2 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2$). Nach anderen Ansichten ist der Harnstoff eine Amidverbindung, bestehend aus $2NH_2 + C_2O_2$. Der Harnstoff schmilzt bei 100°, bei 120° geht er über in Cyanursäure und in Ammoniak ($3C_2H_4N_2O_2 = C_6H_3N_3O_6 + 3NH_3$). Eine verdünnte wässrige Lösung von Harnstoff zerlegt sich unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in kohlensaures Ammoniak ($C_2H_4N_2O_2 + 4HO = 2NH_4O, CO_2$);

dieselbe Zersetzung erfolgt durch Hefe, thierischen Schleim (Fäulniß des Harns), verdünnte Säuren und Alkalien. Der Harnstoff verbindet sich Säuren zu Salzen, er verbindet sich aber auch mit Salzen und zeigt dabei das Eigenthümliche, daß er die Krystallform des Salzes verändert.

Das **Kreatinin** $C_8 H_7 N_3 O_2$ ist eine von Liebig entdeckte, in dem Harne enthaltene Base, die außerdem auch durch Zersetzung eines anderen, in dem Harne und dem Fleisch enthaltenen indifferenten Körpers, des Kreatinins entsteht; das Kreatinin krystallisirt in, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörigen Prismen, löst sich leicht in kaltem, leichter in heißem Wasser; die Lösung bläut gerötheten Lakmuspapier; in concentrirtem Zustande schmeckt die Lösung kaustisch, wie verdünntes Ammoniak. In chemischer Beziehung verhält sich das Kreatinin der letzteren Base gleich. Im Bezug auf seine Zusammensetzung ist zu bemerken, daß es die Elemente von 1 Aeq. Caffeïn plus 1 Aeq. Amid hat, denn: Kreatinin.

$$\underbrace{C_8 H_5 N_2 O_2}_{\text{Caffeïn,}} + \underbrace{NH_2}_{\text{Amid,}} = \underbrace{C_8 H_7 N\ O_2}_{\text{Kreatinin.}}$$

Man erhält das Kreatinin, indem man Kreatin mit Salzsäuregas oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, und das entstandene salzsaure oder schwefelsaure Salz mittelst Bleioxydhydrat oder kohlensaurem Baryt zersetzt.

Extractivstoffe und indifferente Körper.

Während alle Glieder der bis jetzt abgehandelten Gruppen gemeinsame Kennzeichen an sich tragen, durch sie sich von einander unterscheiden, werden bei den Substanzen, die man unter dem Namen der **Extractivstoffe** zusammenfaßt, keine übereinstimmenden Charaktere wahrgenommen. Einige der hierher gehörigen Körper, verhalten sich ganz indifferent, andere als schwache Säuren, noch andere scheinen mehr basische Eigenschaften zu be- Extractivstoffe und Extracte.

sitzen. Wohl die meisten dieser Körper sind krystallinisch, und, wenn es noch nicht gelang, sie in diesem Zustande darzustellen, so lag dies wohl in der Schwierigkeit, sie von andern, fest anhängenden, harzigen und gummösen Bestandtheilen zu trennen. Viele dieser sogenannten Extractivstoffe haben einen sehr intensiv bitteren Geschmack, man nannte diese Körper deßhalb wohl ehedem auch Bitterstoffe, oder weil einige die Eigenschaft haben, beim Zusammenschütteln mit Wasser zu schäumen, Seifenstoffe.

Nicht zu verwechseln mit den Extractivstoffen sind die Extracte der Pharmaceuten, die man durch Ausziehen von Pflanzentheiien mit kaltem oder siedendem Wasser oder Alkohol, und Abdampfen des Auszugs bis zur „Extractconsistenz", darstellt. Diese sogenannten Extracte enthalten alle in den angewendeten Flüssigkeiten löslichen Stoffe, wie Gummi, Schleim, Farbstoffe (Chlorophyll), Gerbsäure, Stärkemehl, Proteïnkörper, Salze, ätherische Oele, Alkaloïde und Extractivstoffe. Je nachdem nun Zucker, Gerbsäure, bitter schmeckende organische Verbindungen oder Alkaloïde vorwalten, unterscheidet man süße (Extract. Graminis), zusammenziehende (Catechu), bittere (Extract. Gentianae, „Absinthii) und narcotische Extracte (Extract. Hyoscyami, „Belladonnae). Wenn bei der Bereitung der Extracte der Luftzutritt nicht sorgfältig vermieden wurde, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich unter fortwährendem Absatze stets erneuert; man nannte diesen Absatz früher Apothema oder oxydirten Extractivstoff. Beide Benennungen sind aber keineswegs bezeichnend, da der zersetzte Körper, durch welchen der Absatz bereitet wurde, je nach dem Vegetabil, das zur Extractbereitung diente, eine verschiedene sein muß. — Die Extracte sind demnach unsichere Präparate mit wechselnden Bestandtheilen.

Unter der großen Anzahl der krystallisirten Extractiv-

stoffe oder der indifferenten Körper erwähnen wir nur die vorzugsweise wichtigeren.

Das Amygdalin $C_{40}H_{27}NO_{22}$ wurde in den bittern Mandeln entdeckt, deren bittrer Geschmack und giftige Wirkungen von diesem Stoffe herrühren; es findet sich ferner in den Aprikosen-, Pfirsich- und Kirschkernen in Verbindung mit Synaptase (Emulsin). Das Amygdalin krystallisirt in glänzenden Blättchen oder kurzen Nadeln, die ohne Geruch, von bittermandelartigem Geschmack und nicht flüchtig sind. Bei 200° schmilzt es, die erstarrte Masse (amorphes Amygdalin) schmilzt bei 100—125°; bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle. Es löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol. — Man stellt das Amygdalin aus den vom fetten Oele durch Auspressen befreiten bittren Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol dar. Das aus der weingeistigen Lösung beim Erkalten sich abscheidende Amygdalin wird durch Waschen mit kaltem Aether von anhängendem Oel befreit. Wie schon Seite 47 beim Bittermandelöl angegeben worden ist, giebt das Amygdalin mit einer Emulsion von süßen Mandeln (Synaptase) zusammengebracht: Bittermandelöl, Blausäure, Ameisensäure, Krümelzucker und Wasser, denn: Amygdalin.

$C_{40}H_{27}NO_{22}$ =	2 Aeq.	Bittermandelöl	=	$C_{28}H_{12}O_4$
1 Aeq. Amygdalin.	1 „	Blausäure	=	C_2HN
	2 „	Ameisensäure	=	$C_4H_2O_6$
	1/2 „	Krümelzucker	=	$C_6H_6O_6$
	6 „	Wasser	=	H_6O_6.

Mit oxydirten Körpern behandelt giebt das Amygdalin: Bittermandelöl, Ameisensäure, Benzoesäure und Ammoniak. Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Mandelsäure (siehe Seite 47).

Im Bezug auf die Constitution der Amygdalins ist zu bemerken, daß es die Bestandtheile enthält von:

1	Aeq.	Bittermandelöl	$C_{14}\,H_6\,O_2$	oder von 1	Aeq.	Benzoyl	$C_{14}\,H_5$
1	"	Blausäure	$C_2\,H\,N$	" " 1	"	Cyan	$C_2\,N$
2	"	Zucker	$C_{24}\,H_{20}\,O_{20}$	" " 2	"	Gummi	$C_{24}\,H_{22}\,O_{22}$
			$C_{40}\,H_{27}\,N\,O_{22}$				$C_{40}\,H_{27}\,N\,O_{22}$.

Asparagin.

Das **Asparagin**, **Althäïn** oder **Asparmid** $C_8\,H_7\,N_2\,O_5$, $H\,O$ kommt in den Keimen des Asparagus officinalis, in der Althaea, Beta, dem Symphytum und nach Piria besonders in den Wickenkeimen vor. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die ohne Geruch und von fadem Geschmack sind, sich in 50 Th. Wasser bei 13°, leichter in heißem lösen, in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich sind. Das Asparagin läßt sich als das Amid der Aepfelsäure 2 $(C_4\,H_5\,O_2,\ NH_2)$ betrachten. Beim Sieden mit starken Säuren oder Basen liefert es die **Asparaginsäure** $C_8\,H_5\,NO_6$, $2HO$, die aus Asparagin und Aepfelsäure besteht. Eine Lösung des Asparagins liefert mit Wickensaft zusammengestellt, wie jede andere Aepfelsäureverbindung, bei der Gährung Bernsteinsäure.

Allantoïn.

Das **Allantoïn** oder die Allantoïsſäure $C_4H_3N_2O_3$ ist ein in der Allantoïsflüssigkeit*) der Kuh sich findender Körper, der sich beim Abdampfen jener in kleinen, prismatischen Krystallen absetzt, welche geruch- und geschmacklos sind, sich in kaltem Wasser schwer, in siedendem sehr leicht lösen, auf Pflanzenfarben keine Wirkung äußern und schwach saure Eigenschaften zeigen. Es verbindet sich mit Silberoxyd. Man kann das Allantoïn künstlich durch Erhitzen von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser darstellen (vergleiche Seite 97), wobei gleichzeitig oxalsaures Bleioxyd und

*) Anm. Die Allantoïsflüssigkeit oder der Fötusharn findet sich in dem Raume zwischen dem Amnium und der Allantoïs, welcher mit der Harnblase des Fötus durch einen Kanal in Verbindung steht. Bekanntlich ist der Fötus bei den meisten Säugethieren von zwei nicht zusammenhängenden Häuten sackartig umgeben, von denen die innere das Amnium, die äußere die Allantoïs heißt.

Harnstoff gebildet werden. Durch Kochen mit ätzenden Alkalien wird das Allantoïn in Oxalsäure und Ammoniak zerlegt.

Das Kreatin $C_8 H_9 N_3 O_4$ findet sich im Harne und in der Fleischflüssigkeit; es krystallisirt mit zwei Aequivalenten Wasser in kleinen Würfeln; es löst sich in 74 Th. Wasser, aber fast nicht in kaltem Alkohol. Der Geschmack des Kreatins ist bitter und im Schlunde kratzend. In Barytwasser löst es sich auf und scheidet sich aus demselben ohne Barytgehalt wieder ab. Es hat durchaus keinen basischen Character. Merkwürdig ist die Einwirkung starker Mineralsäuren auf Kreatin; während es Salzsäure in der Kälte unverändert löst, wird es in der Siedehitze durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure in eine Base, in das Kreatinin verwandelt. Aus dem Harne stellt man das Kreatin dar, indem man den frischen Harn mit etwas Kalkmilch sättigt, mit Chlorcalcium den phosphorsauren Kalk abscheidet, abfiltrirt und eindampft. Die von den ausgeschiedenen Salzen abgegossene Mutterlauge versetzt man mit etwas Chlorzinklösung, wodurch sich eine Zinkverbindung in warzenförmigen Körnern ausscheidet. Der in Wasser gelöste Absatz wird mit Bleioxydhydrat versetzt, wodurch Zink und Salzsäure unlöslich ausgeschieden werden. Der abgedampfte Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgezogen; das sich ausscheidende ist Kreatin, während Kreatinin aufgelöst bleibt. Wenn man die Formel des krystallisirten Kreatins mit der des Glycocolls vergleicht, so findet man, daß dasselbe die Elemente von 1 Aeq. Glycocoll und von 1 Aeq. Ammoniak enthält ($C_8 H_{11} N_3 O_6 = C_8 H_8 N_2 O_6 + NH_3$). Kreatin.

Das Peucedanin $C_{24} H_{12} O_6$ findet sich in der Wurzel des Peucedanum officinale. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen, rhombischen Prismen, die bei 75° schmelzen und sich bei 130° unter geringer Sublimation bräunen. Schmilzt man das Peucedanin im Wasserbade, so wird es nur langsam wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Peucedanin.

Aether. Mit Basen läßt es sich nicht verbinden, aus seiner Lösung in Alkalien wird es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Man stellt das Peucedanin durch Ausziehen der Wurzel mit siedendem Alkohol dar, die filtrirte Flüssigkeit giebt bei gelindem Abdampfen Krystalle von Peucedanin, die durch sehr verdünnten kalten Alkohol von der anhängenden, braunen Harzmasse befreit werden. Durch Behandeln des Peucedanins mit Salpetersäure erhält man Nitropeucedanin $C_{24} H_{10} NO_9$ und durch längeres Behandeln Oxypikrinsäure, von welcher weiter unten bei den Produkten der Einwirkung der Salpetersäure die Rede sein wird.

Orcin. Das Orcin $C_7 H_4 O_2$ kommt in der Flechte Variolaria dealbata vor; es krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, die süß schmecken, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und unzersetzt sublimirt werden können. Es löst sich in Wasser und Alkohol. — Man stellt das Orcin dar, indem man die Flechte mit siedendem Alkohol auszieht. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich krystallinisch aus. Das Orcin löst sich in Alkalien und in Salpetersäure mit blaurother Farbe. Mit Chlorkalk giebt es eine dunkelpurpurrothe Färbung, die schnell ins dunkelgelbe übergeht. Eine ähnliche Substanz, wie das Orcin, fand Stenhouse in der Usnea florida, U. hirta, U. plicata, Ramalina calicaris u. s. w., die aber im Wasser löslicher als das Orcin war, er nannte diesen Körper Beta-Orcin. Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak, Wasser und Sauerstoff geht das Orcin in Orceïn über. Das Orcin ist mit dem Saligenin polymer.

Salicin. Das Salicin $C_{26} H_{18} O_{14}$ ist ein Bestandtheil einiger Weiden- und Pappelarten; aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in kleinen Blättchen, aus der Lösung in verdünnten Säuren in vierseitigen Prismen. Es ist von sehr bitterm Geschmack, löst sich in 18 Th. kaltem, in jedem Verhältniß in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether und ätherischen

Oelen. Bei 100° schmilzt das Salicin wie ein Oel und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man stellt das Salicin dar, indem man die Abkochungen der Weidenrinden abdampft, die abgedampfte Flüssigkeit mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt und dann bis zur Syrupsconsistenz abdampft; nach einigen Tagen bilden sich krystallinische Massen, die durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salicin ist durch die Veränderungen, die es unter dem Einflusse gewisser Agentien erleidet, zu einer der interessantesten Verbindungen geworden. In Berührung mit Synaptase zerfällt das Salicin in Saligenin und Zucker, denn Metamorphose des Salicins.

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker.}}$$

Deshalb betrachtet man auch das Salicin als aus diesen beiden Körpern bestehend. Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet das Salicin das ätherische Oel der Spiraea ulmaria (Salicylwasserstoff) $C_{14}H_6O_4$, und außerdem Ameisensäure und Kohlensäure; mit verdünnter Salpetersäure bildet sich ebenfalls Salicylwasserstoff, der aber mit Zucker verbunden bleibt und das Helicin bildet. Wenn man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so färbt es sich intensiv blutroth; durch Vermischen mit Wasser wird ein Theil Salicin ausgeschieden und in Lösung befindet sich die Rufinschwefelsäure $C_{14}H_7O_5, SO_3$; außer dem Rufin bilden sich bei dieser Reaction noch Olivin $C_{14}H_6O_3$ und Rutilin $C_{14}H_6O_2$. Wenn man Salicin oder Saligenin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhitzt, so scheidet sich Saliretin $C_{14}H_6O_2$ in harzähnlicher Gestalt ab. Das Saliretin und Rutilin sind beide mit dem Bittermandelöl isomer.

Das Phloridzin $C_{21}H_{11}O_8 + 4$ Aq. kommt in der Wurzelrinde der Pyrusarten vor. Man stellt es aus der Rinde Phloridzin.

durch Digestion mit verdünntem Alkohol dar; aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Phloridzin in weißen, seidenglänzenden Tafeln aus, die sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aber kaum in kaltem lösen. Es ist von anfänglich bitterem, dann adstringirendem Geschmacke. Es schmilzt bei 106⁰ und verliert 2 Aequivalent Wasser, bei 130⁰ wird es hart und gummiähnlich, bei 160⁰ wieder flüssig. Das bei 200⁰ geschmolzene ist noch unverändertes Phloridzin, über 200⁰ fängt es an zu sieden, nimmt eine dunkelrothe Färbung an, und, indem sich Rufin $C_{14}H_7O_5$ bildet, zersetzt es sich gegen 300⁰. Durch verdünnte Säuren zerfällt das Phloridzin in Phloretin und Zucker, denn

$$\underbrace{3\,C_{21}H_{11}O_{24}}_{\text{Phloridzin.}} + 3\,HO = \underbrace{C_{51}H_{26}O_{17}}_{\text{Phloretin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker.}}$$

Unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser, Luft und Ammoniak geht das Phloridzin in Phloridzeïn $C_{21}H_{15}NO_{14}$ über.

Santonin. Das Santonin $C_{30}H_{18}O_6$ ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens (Artemisia santonica); es krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Prismen, die rein bitter schmecken, bei 168⁰ zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, sich unzersetzt sublimiren lassen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether lösen. Es verbindet sich mit Basen. Das Santonin zeigt saure Eigenschaften und erscheint als krystallisirbares Harz. Die meisten seiner Zersetzungsproducte sind harzartige Substanzen, das Endproduct der Oxydation durch Salpetersäure ist die Bernsteinsäure.

Einige weniger wichtige indifferente Stoffe. Unter der großen Anzahl der indifferenten Stoffe führe ich nur noch namentlich an das Piperin aus dem Pfeffer, das Populin aus den Pappeln, das Scillitin aus der Meerzwiebel, das Gentianin aus der Gentianwurzel, das Picrotoxin aus den Kokkelskörnern, das Smilacin aus der Sarsaparilla,

das Cystin oder Blasenoxyd zuweilen in Harnsteinen, und das Xanthicoxyd oder das Harnoxyd in eigenthümlichen Blasensteinen vorkommend.

Die Pigmente.

Pigmente. Allgemeines über dieselben.

Unter den Pigmenten oder Farbstoffen begreift man diejenigen Körper, welchen die Pflanzen, gewisse Theile derselben, und einzelne Thiergattungen ihre Färbung verdanken. Es scheint aus neueren Untersuchungen hervorzugehen, daß ein großer Theil der sogenannten Pigmente in der Pflanze in farblosem Zustande enthalten ist, und sich erst unter dem oxydirenden Einflusse der atmosphärischen Luft und des Ammoniaks färbt. Allgemeine Eigenschaften der Pigmente lassen sich nicht angeben, da sie, außer dem Gefärbtsein, einen gemeinsamen Character nicht besitzen. Die Klasse der Farbstoffe ist ungemein groß und nur sehr wenige von ihnen sind genau bekannt. Sie sind meist fest, geruch- und geschmacklos, lassen sich in der Wärme zum Theil verflüchtigen und werden fast sämmtlich an feuchter Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zersetzt (Verschießen). Viele derselben gehören zu der Klasse der Extractivstoffe oder sind mit Körpern gemengt, die sich den Harzen nähern. Nur wenige sind krystallisirbar. Chlor bleicht die Pigmente und zerstört ihre Farbe, schweflige Säure bringt sie zum Verschwinden, zerstört sie aber nicht (Vergleich Bd. I. p. 84 und 114). Die schweflige Säure wirkt nur reducirend; dieselbe Reduction wird durch Schwefelwasserstoff, metallisches Zink, Schwefelleberlösung u. s. w. bewirkt. In Bezug auf die Löslichkeit läßt sich ebenfalls nur Allgemeines sagen, viele sind in Wasser, einige in Alkohol, einige auch in Aether und Oelen löslich. Durch Alkalien werden die meisten Pigmente dunkler gefärbt und wohl auch zerstört. Gewisse Oxyde und unlösliche basische Salze haben die Eigenschaft, zu der Lösung eines Pig-

mentes gesetzt, den Farbstoff aufzunehmen und einen gefärbten Niederschlag, einen Lack, zu bilden. Zu ihrer Darstellung setzt man Alaun oder Zinnsalz zu einer ammoniakalisch gemachten Pigmentlösung. Die Lacke sind chemische Verbindungen des Metalloxydes oder des Salzes mit dem Farbstoffe, obgleich bestimmte Verhältnisse bis jetzt noch nicht ermittelt worden sind. — Eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Farbstoffe läßt sich nicht geben.

Lacke.

Färberei.

Die Färberei mit organischen Pigmenten gründet sich auf die Eigenschaft der Farbstoffe, sich entweder für sich oder vermöge eines Zwischenmittels mit Holzfaser, Leinen, Hanfgeweben und thierischer Faser verbinden zu können. Farbstoffe, die sich für sich mit den genannten Stoffen verbinden können, heißen substantive Farben, solche, die eines Zwischenmittels bedürfen, um auf den Farben haften zu können, adjective Farben. Dergleichen Zwischenmittel sind Körper, die sowohl zum Farbstoff, als auch zu den Faser Verwandtschaft haben und auf diese Weise die Färbung vermitteln; man nennt diese Körper Beizmittel oder Mordants. Die gebräuchlichsten sind: Alaun oder überhaupt Thonerdesalze, Zinnchlorür und essigsaures Eisenoxyd. Durch diese Körper werden die zu färbenden Zeuge gezogen (vorgebeizt) und dann erst in die Farbenbrühe gebracht. Als Beize für gewisse Farben, wie z. B. für Türkischroth wendet man auch Oel und Kali, Kuhmist und gerbsäurehaltige Flüssigkeiten an. Ueber Färberei und die damit zusammenhängende Kattundruckerei siehe den technologischen Theil dieses Werkchens.

Einige der wichtigeren Farbstoffe.

Unter den wichtigern Farbstoffen werden hier einzeln angeführt werden: der Indig, die Farbstoffe des Krapps, des Kampecheholzes, das Puree, der Carmin, das Chlorophyll, das Hämatin, die Curcuma, die Orseille und das Lakmus.

Indigo.

Der Indigo wird aus verschiedenen Arten von Indigofera

und Nerium gewonnen, kommt jedoch auch in anderen Pflanzen, wie in Polygonum tinctorium und Isatis tinctoria vor. Er bildet Massen von tiefblauer Farbe und mattem erdigem Bruche, die beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzend purpurrothen Strich geben. Außer mineralischen Bestandtheilen enthält der Indigo eine leimartige Substanz, einen braunen Körper (Indigbraun), einen rothen Farbstoff (Indigroth) und den eigentlichen Farbstoff, das Indigblau. Der Indigo wird aus den Indigopflanzen auf die Weise gewonnen, daß man dieselben mit Wasser eingeweicht gähren läßt; während des Gährens löst sich gelber Farbstoff auf; die gelbe Flüssigkeit wird durch Schlagen mit Ruthen, Umrühren und Umschaufeln in möglichst vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft gebracht; durch Sauerstoffaufnahme färbt sich der Indigo blau, wird zugleich im Wasser unlöslich und setzt sich in blauen Flocken ab, die zusammengeballt und getrocknet werden. — Das Indigblau $C_{16}H_5NO_2$ läßt sich aus dem Indigo durch Sublimation oder dadurch erhalten, daß man den durch Auskochen mit Salzsäure, Kali und Alkohol gereinigten rohen Indigo mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser zusammenstehen läßt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, dieselbe dann mit Salzsäure vermischt und der Luft aussetzt, wodurch Indigblau abgeschieden wird. Das Indigblau ist ein blaues krystallinisches, sublimirbares Pulver, das durch Behandeln mit Chromsäure in Isatin $C_{16}H_5NO_4$ verwandelt wird; derselbe Körper bildet sich auch beim Behandeln des Indigblaues mit gewöhnlicher Salpetersäure, bei längerer Einwirkung dieser Säure bildet sich zuerst Indigsäure, dann Nitropikrinsäure. Wenn man Indigblau bei Gegenwart eines freien Alkalis mit Substanzen zusammenbringt, die leicht Sauerstoff aufnehmen, wie mit schwefligsauren Salzen, Schwefelkalium, Eisenoxydul, Zucker u. s. w., so bildet sich meistens unter Wasserzersetzung Indigweiß oder reducirter Indigo $C_{16}H_6NO_2$. Lange Zeit

Indigblau.

Indigweiß.

glaubte man, das Indigweiß sei in der That reducirter Indigo, dieses Weiß ist aber eine Verbindung des Indigblaues mit Wasserstoff. Das Indigblau löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf und bildet eine gepaarte Säure, die Indigschwefelsäure $C_{16}H_8NO + 2SO_3 + Aq.$, deren Kalisalz unter dem Namen des blauen Carmins bekannt ist.

Anwendung des Indigos zur Färberei.

Der Indigo kann für sich nicht als Pigment angewendet werden; um Pflanzen- und Thierfaser färben zu können, muß er in den auflöslichen Zustand versetzt werden; dies geschieht in den Indigküpen, in welchen der Indigo 1) in dem sogenannten reducirten Zustande, oder 2) in Schwefelsäure gelöst enthalten ist. In ersterem Falle reducirt man mit Eisenvitriol und Kalk (Vitriolküpe), faulendem Harn (Urinküpe), durch Erhitzen des Indigs mit Krapp, Kleie, Pottasche und Kalk (Waidküpe); das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht, herausgenommen und noch feucht der Luft ausgesetzt, wo sich Indigblau bildet und mit der Faser eine innige Verbindung eingeht. Im zweiten Falle verhält sich die thierische Wolle gegen die Indigschwefelsäure (sächsisches Blau) wie eine Basis. Bringt man Wolle in die Lösung eines indigschwefelsauren Salzes und setzt eine freie Säure hinzu, so wird die Wolle blau gefärbt.

Krapp.

Der Krapp oder die Färberröthe ist die getrocknete Wurzel der Rubia tinctorum. Während man früher in dem Krapp nicht weniger als fünf Farbstoffe annahm, ist aus neueren Untersuchungen hervorgegangen, daß diese Wurzel im frischen Zustande nur einen gelben Farbstoff, das Xanthin enthält. Durch längeres Aufbewahren geht das Xanthin in Rubiacin und letzteres in Alizarin über. Der Krapp des Handels enthält gewöhnlich alle drei Farbstoffe. Man trennt dieselben, indem man feingemahlenen Krapp mit siedendem Wasser auszieht und zu dem Auszuge Schwefelsäure setzt. Der das Rubiacin und Alizarin enthaltende Niederschlag wird durch Behandeln mit Alkohol und Wasser

in Rubiacin und Alizarin zerlegt. Das **Alizarin** erscheint in glänzenden, orangegelben Krystallen, die auf einem Platinblech erhitzt, schmelzen, und sich unverändert sublimiren lassen; es löst sich in siedendem Wasser ein wenig und zwar mit gelber Farbe auf; wird die Lösung abfiltrirt, so wird sie durch die in dem Filtrirpapier gewöhnlich enthaltenen Alkalien und Erden roth gefärbt. Das **Rubiacin** ist in siedendem Wasser nur wenig, mit gelblich rother Farbe löslich, läßt sich ebenfalls unverändert sublimiren und soll ohne Färbevermögen sein, in Verbindung mit Alizarin den Färbeproceß aber unterstützen. Das **Xanthin** ist in dem wässrigen Auszuge des Krapps enthalten, aus welchem die beiden anderen Farbstoffe ausgeschieden worden sind; man erhält es aus demselben durch Fällen mittelst Bleioxyd, Zersetzen des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates bis zur Trockne. Das Xanthin erscheint als gummiartige, dunkelbraune Masse, die sich in Wasser mit schön gelber, in Alkalien mit purpurrother Farbe löst. Wenn man die wässrige Xanthinlösung mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, so fällt ein grünes Pulver zu Boden; an dieser Eigenschaft ist das Xanthin zu erkennen. Das Xanthin geht in das Rubiacin und Alizarin nicht durch Oxydation, sondern durch Vermittelung einer eigenthümlichen in dem Krapp enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz über. Diese Reaction ist der zu vergleichen, welche zwischen Stärke und Diastase vor sich geht, bei welcher auch die Stärke zuerst in Dextrin und dann in Zucker verwandelt wird.

Das **Hämatoxylin** $C_{40}H_{17}O_{15}$ ist der Farbstoff des Blauholzes (Hämatoxylon campechianum), und wird aus dem wässrigen Extracte desselben mittelst Aether ausgezogen. Es krystallisirt in blaßgelben, durchsichtigen, glänzenden Nadeln, die intensiv süßholzartig schmecken, sich nicht sublimiren lassen, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösung in Wasser ist farblos, geht aber durch die geringste Menge von Ammoniakdunst Hämatoxylin.

schon in eine purpurrothe über; Kali färbt die Lösung veilchenblau; Bleizucker fällt die Hämatoxylinlösung weiß, der Niederschlag nimmt unter Sauerstoffaufnahme eine dunkelblaue Farbe an. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Essigsäure einen rostfarbenen Niederschlag von Hämateïn $C_{40}H_{15}O_{16}$.

Purée. Die Purée oder das Jaune indien ist ein gelber, aus Ostindien eingeführter Farbstoff ungewissen Ursprungs, der aus dem Talkerdesalze einer eigenthümlichen Säure, der Euxanthinsäure $C_{40}H_{16}O_{21}$ besteht. Diese Säure krystallisirt in seidenglänzenden, gelben Nadeln.

Carmin. Das Carmin oder die Carminsäure $C_{28}H_{14}O_{16}$ ist der Farbstoff der Cochenille, einer Art Schildlaus (Coccus Cacti), der aus derselben nach dem Abscheiden des Fettes vermittelst Aether, durch Alkohol ausgezogen wird. Aus der weingeistigen Lösung wird das Carmin durch Aether gefällt. Es erscheint in glänzenden, purpurrothen Körnchen, die bei 50° schmelzen und in Aether nicht löslich sind. Durch Säuren wird die Farbe heller bis zum Gelben, durch Alkalien violett.

Chlorophyll. Der grüne Farbstoff der Blätter ist unter allen Farbstoffen der am weitesten verbreitete, und es ist wahrscheinlich, daß derselbe in allen Pflanzen dieselbe Beschaffenheit habe. Man nennt diesen Farbstoff das Chlorophyll oder das Blattgrün $C_{18}H_9NO_8$ und erhält es aus den Blättern durch Ausziehen mit Aether und Vermischen des Auszuges mit Alkohol, wodurch das mit aufgelöste Wachs ausgeschieden wird. Die Chlorophylllösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gemischt; das Chlorophyll fällt hierdurch als grüne amorphe Masse zu Boden. Aus dem Chlorophyll entsteht, jedenfalls durch einen Oxydationsproceß das Xanthophyll, das im Herbste die Blätter gelb färbt.

Hämatin. Die rothe Farbe des Blutes rührt von den rothen Blutkörperchen her, welche in dem venösen Blute dunkel, in dem ar-

teriellen Blute hellroth gefärbt erscheinen. Diese Blutkörperchen bestehen aus Globulin und einem eigenthümlichen, eisenhaltigen Farbstoffe, dem Hämatin $C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$. Die Menge des Eisens in demselben ist variirend. Selbst bei eisenfreiem Hämatin ist die Farbe noch nicht verschwunden.

In der Wurzel der Curcuma longa ist ein gelber, harzartiger Farbstoff enthalten, den man durch Ausziehen derselben mit siedendem Alkohol darstellt. Dieser Farbstoff (Curcumin) ist röthlich braun, in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien lösen ihn mit braunrother Farbe, welche Farbe durch Säuren wieder in Gelb übergeht. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man mit Curcuma gefärbtes Papier als Reagenspapier. Curcuma.

Die Orseille ist ein aus mehreren Flechten (Roccella tinctoria, Usnea, Ramelina u. s. w.) erhaltener rother Farbstoff, der aber darin nicht präformirt enthalten, sondern erst durch Gährung derselben mit faulem Harn erzeugt worden ist; die Orseille erscheint als röthlicher Teig, von eigenthümlich veilchenartigem Geruche und alkalischem Geschmacke. Ammoniak zieht daraus das Pigment, das Orcin mit karmoisinrother Farbe aus. Orseille.

Der Lakmus wird auf dieselbe Weise wie die Orseille und zwar aus denselben Flechten erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Gährung weiter vorgeschritten und der rothe Farbstoff durch Zusatz von Kalk in einen blauen umgewandelt worden ist. Die Auflösung dieses blauen Pigmentes in Wasser ist die bekannte Lakmustinctur. Lakmus.

Außer vorstehenden Farbstoffen sind noch folgende weniger wichtige zu erwähnen: Weniger wichtige Farbstoffe.

Gelbe Farbstoffe:

Das Bixin aus dem Orlean von Bixa Orellana; das Luteolin oder Waugelb aus dem Wau (Reseda luteola); das Morin aus dem Gelbholz (Morus tinctoria); das Quercitrin

aus dem Quercitron, der Rinde von Quercus nigra; das Polychroit aus dem Safran (Crocus sativus); das Rhabarberin, Rhein, Parietin oder Chrysophan aus der Rhabarberwurzel und dem Lichen parietinus; das Morindin $C_{28}H_{15}O_{15}$ aus der Morinda citrifolia.

Rothe Farbstoffe:

Das Draconin aus dem Drachenblute, dem Harze von Dracaena Draco; das Santalin $C_{16}H_8O_3$ aus dem rothen Sandelholz (Pterocarpus santalinus); das Anchusin $C_{35}H_{20}O_8$ aus der Alkannawurzel (Anchusa tinctoria); das Brasilin aus dem Fernambukholze (Caesalpinia echinata).

II. Abtheilung.

Mittelbare Producte des Thier- und Pflanzenreichs.

Die in diese Abtheilung gehörigen Körper kommen nur sehr selten in Verbindungen in der Natur vor; sie entstehen aus den unmittelbaren Stoffen 1) durch die Gährung, 2) durch die Einwirkung erhöhter Temperatur und 3) durch die Einwirkung unorganischer Körper. Eine strenge Sichtung der mittelbaren Producte von den unmittelbaren ist nicht möglich; es werden daher in diesem Abschnitte Körper abgehandelt werden, die vielleicht in der vorigen Abtheilung schon abgehandelt sein sollten. Umgekehrt ist auch schon in dem vorigen Abschnitt wohl Manches angeführt, was eigentlich erst bei den mittelbaren Producten seinen wahren Platz gehabt hätte.

Durch die Gährung und Fäulniß entstandene Producte.

Ein in Zersetzung begriffener organischer Körper kann durch unmittelbare Berührung die Zersetzung einer anderen organischen Verbindung veranlassen, ohne daß die Elemente der einen Verbindung an die andere etwas abgeben oder derselben etwas entziehen. Diese Zersetzung einer organischen Verbindung nennt man die Gährung; die Zersetzung des organischen Körpers besteht entweder darin, daß derselbe sich in zwei oder mehrere Verbindungen spaltet, wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure; oder daß derselbe nur eine Andersgruppirung der Atome erleidet, oder nur Wasser aufnimmt oder ausscheidet, wie bei dem Uebergang des Milchzuckers in Milchsäure; oder daß endlich der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit den Elementen des organischen Körpers, entweder zu neuen organischen Verbindungen (Essigsäure) oder zu einfachen, unorganischen, zu Kohlensäure, Kohlenwasserstoff u. s. w. verbindet (Verwesung). Der in Zersetzung begriffene Körper heißt das Ferment. Dieses Ferment ist stets stickstoffhaltig und entweder eine Proteïnsubstanz, oder ein organisirtes Wesen, wie die Hefe. Je nach den Producten, welche durch die Gährung gebildet werden, unterscheidet man Weingährung, Milchsäure-, Buttersäure-, Pektinsäure-, Essigsäuregährung, Schleimgährung und Fäulniß oder faule Gährung. Nach einigen Chemikern rechnet man den Proceß, durch welchen Stärke durch Diastase in Dextrin und Krümelzucker, Amygdalin durch Synaptase in Blausäure und Bittermandelöl, Salicin durch dieselbe Substanz in Saligenin u. s. w. übergeht, ebenfalls zu den Gährungen und unterscheidet Bittermandelöl-, Saligenin-, Zuckergährung u. s. w. Wir begnügen uns, die oben erwähnten Arten der Gährung anzuführen. Gährung. Allgemeines.

Weingährung.

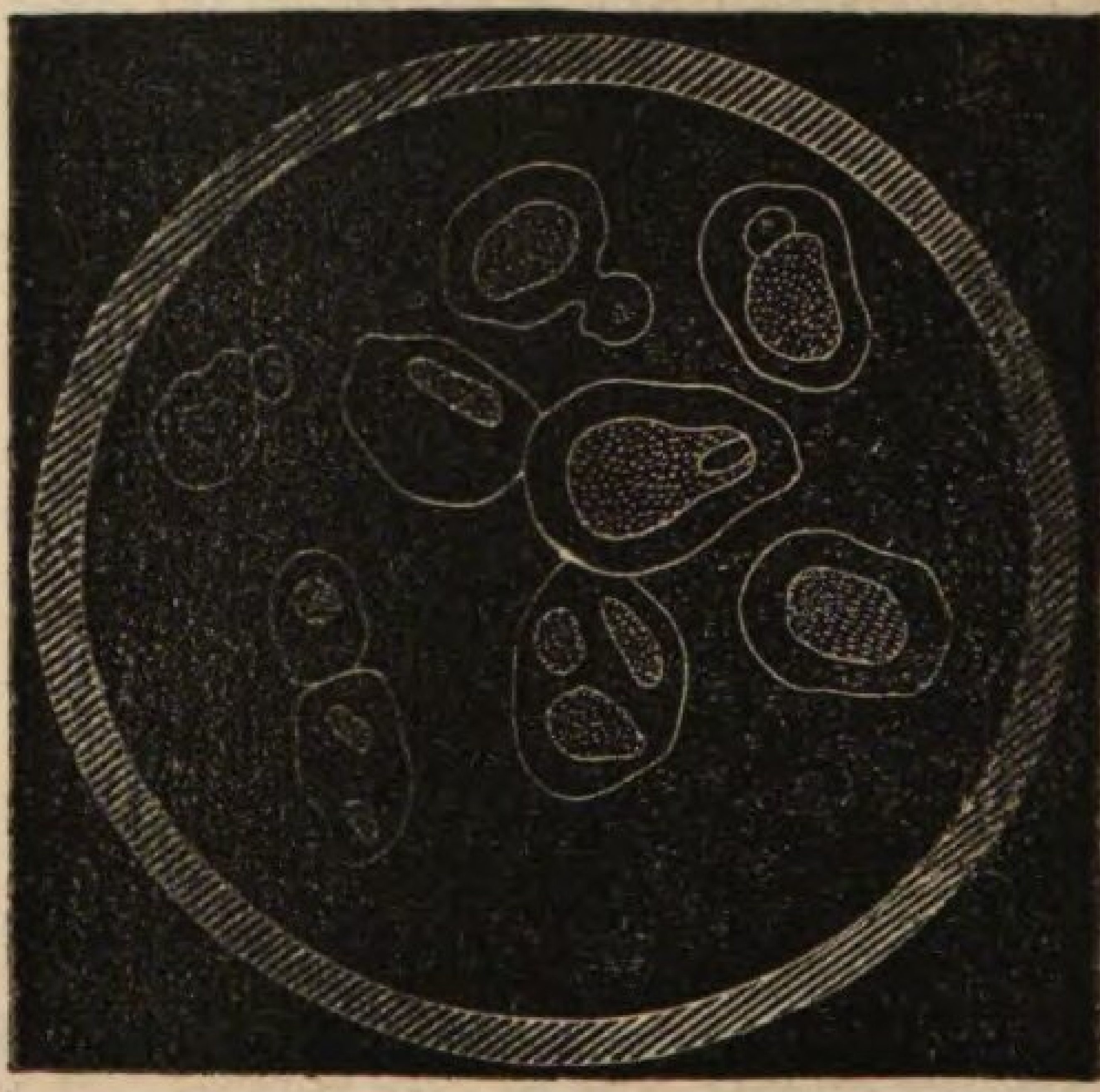
Weingährung. Die geistige, weinige Gährung oder Weingährung besteht in dem Zerfallen von Krümelzucker in Alkohol und Kohlensäure.

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} = \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{4\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Nur der Krümelzucker ist gährungsfähig; jede andere Zuckerart muß erst in Krümelzucker übergehen, ehe sie die geistige Gährung erleiden kann. Bedingungen der Weingährung sind 1) eine Lösung von 1 Th. Zucker in 4—10 Th. Wasser, 2) Gegenwart von Hefe, 3) eine Temperatur von 12—15°. Ist keine Hefe vorhanden, so treten zu den Bedingungen Proteïnsubstanz und atmosphärische Luft, insofern letztere zum Einleiten der Gährung erforderlich ist.

Hefe. In der atmosphärischen Luft befinden sich Keime mikroskopischer Pflanzen und Thiere, die, wenn sie auf geeigneten Boden fallen, sich entwickeln und die niederen Gewächse und Infusorien erzeugen. Auch die Keime zur Hefe befinden sich in der Luft; kommt daher Luft mit Zuckerlösung und Proteïnsubstanz zusammen, so entwickeln sich diese Keime in der Proteïnsubstanz zu der Hefe, einer Pflanze auf der niedrigsten Stufe der Organisation. Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe, welche beide verschiedene Pflanzen sind und sich durchaus verschieden fortpflanzen. Die Oberhefe. Oberhefe, welche uns Fig. 17, welche nach der Natur gezeichnet ist, unendlich vergrößert zeigt, besteht aus ovalen Zellen,

Fig. 17.



von ziemlich gleicher Größe, dem Durchmesser höchstens 0,01 Millimeter beträgt; sie schwimmen selten einzeln, meistens mit kleinern Nebenzellen verbunden, in der Flüssigkeit herum. Die Oberhefe erscheint als ein mit einer Hülle versehener Körper, in dessen Mitte sich ein dunkler Kern befindet, der aus einem oder mehreren Stücken besteht. In Bezug auf die Fortpflanzung der Oberhefe ist zu bemerken, daß, wenn man eine gut ausgebildete Hefenzelle in etwas Bierwürze zertheilt, unter das Mikroskop bringt, man schon nach einigen Stunden deutlich wahrnimmt, daß der Kern im Innern der Zelle sich in mehrere Theile theilt, und daß die Theile an verschiedenen Stellen sich dem Zellenrande nähren, die Zellenwand ausdehnen und sich durch Knospenbildung fortpflanzen. Mitscherlich beobachtete, daß eine Zelle innerhalb drei Tagen gegen dreißig neue Zellen erzeugt hatte. Beifolgende Abbildung Fig. 18 zeigt uns

Fig. 18.



das Ansehn dieser Hefe zu verschiedenen Zeiten ihre Fortpflanzung; die in den Zellen befindlichen Zahlen deuten an, zu der wievielsten Generation die Zelle gehört. Bei jedem neuen Buchstaben ist eine Generation mehr zu bemerken.

Die Unterhefe besteht ebenfalls aus Zellen, von denen einige ihrer Größe nach den Oberhefenzellen ähneln, sie sind aber nicht zusammenhängend wie jene; die meisten der Unterhefenzellen sind bei weitem kleiner und von den verschiedensten Dimensionen. Unterhefe.

Die kleineren Zellen hängen theils unter sich zusammen, theils, und es ist dies bei dem größten Theile der Fall, schwimmen sie isolirt in der Flüssigkeit herum. In dem Innern bemerkt man deutlich kleine Zellchen, die sich dem Ansehn nach wie die große Zelle verhalten, man zählt deren drei, vier und mehrere, oder es sind dieselben in solcher Anzahl vorhanden, daß sie durch ihre Menge zu einer nebelartigen Masse verschwimmen. Fig. 19 zeigt

Fig. 19.



uns Unterhefenzellen unter dem Mikroskop. Die Unterhefe pflanzt sich durch Sporen fort. Oberhefe bei 7° mit Bierwürze zusammengebracht, geht zum größten Theil in Unterhefe über, während Unterhefe bei 20° nicht in Oberhefe übergeht.

Verlauf der Gährung.

Wenn alle Bedingungen zur geistigen Gährung gegeben sind, so trübt sich die Flüssigkeit; von den Hefentheilchen steigen Kohlensäurebläschen auf; die Temperatur der Flüssigkeit steigert sich, bis nach Verlauf von 2 Tagen bis zu mehreren Wochen die Gährung vollendet ist. Die vorher trübe, süße Flüssigkeit ist hell geworden und hat jetzt einen geistigen Geschmack angenommen. Die Hefe war also das primum movens der geistigen Gährung. Nie ist bis jetzt Alkohol ohne die Gegenwart von Hefe erzeugt worden. Zur Zersetzung von 100 Th. Zucker sind $2^1/_2$—3 Theile Hefe erforderlich. Wie und auf welche Weise die Hefe bei der Gährung wirkt und die Zersetzung des Zuckers bereitet, ist nicht bekannt. Die über die Art der Wirkung herrschenden Ansichten sind 1), daß die Hefe als Contactsubstanz und katalytisch wirke, 2) daß die Hefe keine Pflanze, sondern ein in Zersetzung begriffener Proteïnkörper sei, der gleich wie im Contagium, seine Zersetzung auch auf die Zuckeratome übertrage, 3) daß die Hefe nicht chemisch, sondern

nur physikalisch als poröser Körper wirke, und durch ihr Bestreben, Kohlensäure in ihren Poren aufzunehmen, das Zerfallen des Zuckers veranlasse; demzufolge lasse sich auch die Hefe durch andere Substanzen, namentlich durch poröse Kohle ersetzen. Kann man auch nicht annehmen, daß die geistige Gährung ein Vegetationsproceß der Hefe sei, bei welchem Alkohol und Kohlensäure ausgeschieden werde, so steht es doch nach den neueren Untersuchungen fest, daß geistige Gährung ohne Hefe nicht möglich ist. Während der Gährung wird die Hefe selbst zersetzt, es bildet sich Ammoniak, und die Hüllen der Hefenzellen nebst der unzersetzten Hefe scheiden sich aus. Bei der Gährung ist stets freie Milchsäure zu bemerken; ferner ist beobachtet worden, daß organische Säuren die gährungserregende Kraft der Hefe bedeutend vermehren. Ist nun die Gegenwart der Milchsäure eine wesentliche Bedingung zur geistigen Gährung, so wäre es wohl möglich, daß die Electricität eine wichtige Stelle bei derselben spielte und die Gährung durch Electrolyse der Zuckerlösung, unter Mitwirkung der Säure vor sich ginge. Vielfache Analogien deuten überhaupt darauf hin, den Zucker als eine gepaarte Substanz zu betrachten, die sich bei der Gährung spaltet.

Der durch die geistige Gährung erhaltene Alkohol, Weingeist oder Spiritus vini wird durch Destillation und wiederholte Rectification über geschmolzenem Chlorcalcium erhalten; er stellt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und angenehmem Geruch dar, die leicht verdunstet, aus der Luft Wasser anzieht, und mit Wasser gemischt sich verdichtet und Wärme entwickelt. Sein specif. Gew. = 0,794, sein Siedepunkt = 78°. Bei — 68° erstarrt er noch nicht. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Bei wenig Luftzutritt wird der Alkohol nur zum Theil oxydirt und es bilden sich Essigsäure, Kohlensäure, Aldehyd und Wasser; dies geschieht in der Glüh- Alkohol $C_4H_6O_2$.

Fig. 20.



lampe, wie sie die beistehende Fig. 20 zeigt. Sie besteht einfach darin, daß man einen gewundenen Platindraht über den Docht einer Lampe hängt, die mit Alkohol gefüllt ist; zündet man die Lampe an und bläst die Flamme aus, wenn der Draht glüht, so wird der Draht tagelang fortglühen, bis aller Alkohol verzehrt ist. Setzt man über die Lampe irgend ein passendes Gefäß, so kann man die gebildeten Producte auffangen. — Wenn man bei Luftzutritt Platinmohr mit Alkohol befeuchtet, so bildet sich Essigsäure, dasselbe geschieht auch bei der Essigbildung durch den Zutritt der atmosphärischen Luft (siehe Seite 70). Chlor und Brom bilden mit Alkohol Chloral und Bromal. Chlorkalk erzeugt Chloroform. Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden in der Kälte Aethersäuren, in der Wärme Aether. Die meisten anderen Säuren bilden mit dem Alkohol allmälig Naphten. Die Alkalien erzeugen mit demselben Aldehydharz. Die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser ist sehr groß, er absorbirt es aus der Luft, aus thierischen und vegetabilischen Geweben. Darauf beruht der zusammenziehende Geschmack des Alkohols, seine giftige Wirkung und seine Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Der Alkohol ist ein Auflösungsmittel für viele unorganische und organische Körper; Beispiele der ersteren: Chloride, die meisten zerfließlichen Salze; Beispiel der zweiten: Harz, Alkaloïde, ätherische Oele; man benutzt deßhalb den Alkohol häufig als Trennungsmittel — Alkohol von 100 % heißt absoluter Alkohol, von 80 — 85 % höchst rectificirter; von 60 % rectificirter Weingeist und von 30—50 % Branntwein.

Alkoholometrie. Um den Alkoholgehalt des Branntweins oder irgend einer destillirten spirituösen Flüssigkeit zu ermitteln, die jedoch keine anderen Bestandtheile als Wasser und Alkohol enthalten

Fig. 21.



darf, bedient man sich des **Aräometers** (Fig. 21). Die Construction und die Theorie der Anwendung dieses Instrumentes s. Bd. I. p. 27. Man bedient sich der Aräometer von **Richter** (oder Stoppani) und von **Tralles**; ersteres giebt die Gewichtsprocente, letzteres die Volumenprocente an absolutem Alkohol an.

Getränke, in denen Alkohol einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind hauptsächlich der **Branntwein**, das **Bier** und der **Wein**. An die Producte der Gährung schließt sich ferner das **Brot** an. Ich erwähne in der Kürze die Theorie der Fabrikation dieser Producte. Alkoholhaltige Flüssigkeiten.

Der **Branntwein** wird aus Kartoffeln oder aus Getreide dargestellt; im ersteren Falle werden die gequollenen und zerriebenen Kartoffeln mit Wasser und Malzschrot vermischt; durch die in dem Malz enthaltene Diastase wird die Stärke der Kartoffeln in Zucker übergeführt. Nach vollendeter Zuckerbildung setzt man Hefe hinzu und erregt dadurch die Gährung; nach beendigter Gährung wird der Branntwein abdestillirt. Bei der Gewinnung des Branntweins aus Gerste, Korn, Weizen u. s. w. ist der Vorgang ein ähnlicher. Je nach der Art der stärkemehlartigen Substanz, die man der Gährung unterwarf, erzeugt sich ein eigenthümliches Oel, **Fuselöl** genannt. Man unterscheidet **Kartoffusel öl** und **Kornfuselöl**. Ersteres hat die Formel $C_{10} H_{12} O_2$ und erscheint als farblose, widrig riechende, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit. In Bezug auf seine Zusammensetzung, Verbindungen und Zersetzungsprodukte hat das Kartoffelfuselöl die größte Aehnlichkeit mit dem Alkohol, man bezeichnet es auch gewöhnlich mit dem Namen **Amylalkohol**. Eben so wie der gewöhnliche Alkohol bei der Oxydation Essigsäure giebt, entsteht aus dem Amylalkohol **Baldriansäure**; auf der theilweisen Oxydation des Fuselöles beruhen meist die Entfuselungsmethoden.

Branntwein.

Fuselöl der Kartoffeln.

Außerdem läßt sich dem Branntwein das Fuselöl durch Destillation über Thierkohle entziehen.

Fuselöl des Kornes.

Das **Kornfuselöl** ist ein Gemenge von önanthyligsaurem Aethyloxyd mit einem eigenthümlichen Oele, dem Kornöl (Ol. siticum), das durchdringend nach Phellandrium riecht, scharf schmeckt und von hellgrüner Farbe ist. Für sich kann es nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Bier.

Das **Bier** ist eine Flüssigkeit, die wesentlich aus Alkohol, Dextrin, Zucker und Kohlensäure besteht und je nach der Darstellungsart extract- und harzähnliche Substanzen und verschiedene Salze enthält. Die Fabrikation zerfällt 1) in die Darstellung des **Malzes**, 2) der zuckerhaltigen Flüssigkeit und 3) in die Gährung derselben.

Das **Malzen** besteht darin, daß man aufgequelltes Getreide keimen läßt, wodurch die Diastase sich entwickelt, und darauf das Getreide zur Tödtung des Keims **darrt**. Das trockne Malz wird geschrotet und das Malzschrot mit Wasser übergossen (**Einmaischen**). Durch letztere Operation werden alle löslichen Theile ausgezogen, und die mit aufgelöste Diastase wandelt die Stärke in Dextrin und Zucker um. Nach vollendetem Maischproceß wird die klare Flüssigkeit (Würze) mit Hopfen gekocht; das Kochen hat zum Zweck, die Würze zu concentriren, vorhandenes Albumin und unveränderte Stärke durch die Gerbsäure des Hopfens zu fällen, und dem Bier einen bittern Geschmack und Haltbarkeit zu ertheilen. Wenn die Würze abgekühlt ist, stellt man dieselbe entweder mit Unterhefe oder mit Oberhefe zusammen, je nachdem man Lagerbier oder Schenkbier erzeugen will, und zapft nach vollendeter Gährung das nun fertige Bier auf Fässer, in denen die Nachgährung langsam eintritt.

Wein.

Der **Wein** ist der gegohrene Traubensaft. Zu seiner Be-

reitung wird der Traubensaft (Most), der wesentlich aus Zucker, Kleber, Wasser, Weinsäure und einigen Salzen besteht, ohne Zusatz von Hefe in die Gährung versetzt, die durch die atmosphärische Luft und den Kleber bald unter Hefenbildung vor sich geht. Nach beendigter Gährung enthält der Wein Alkohol, auch unzersetzten Zucker und das Fuselöl des Weines oder den Oenanthsäureäther $C_{18}H_{18}O_3$ ($= C_{14}H_{13}O_2 + C_4H_5O$), welcher dem Weine das Bouquet oder die Blume ertheilt. Fuselöl des Weines.

Das Brot wird ebenfalls durch geistige Gährung erzeugt. Das Mehl besteht wesentlich aus Stärke und Kleber nebst etwas Zucker. Wenn man das Mehl mit Wasser zu einem Teig anmacht und dann Hefe oder Sauerteig zusetzt, so wird der schon vorhandene Zucker oder der durch Umwandlung des Zuckers gebildete in Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Die Kohlensäure kann aber durch den Teig nicht entweichen, sondern treibt denselben auf (das Gehen), und giebt demselben die bekannte lockere Beschaffenheit. Nach hinreichendem Gehen wird der in die bekannte Form gebrachte Teig in den Backofen gebracht, dessen Temperatur 200—220° beträgt. Bei dieser Temperatur entweicht der Alkohol und die Kohlensäure, wodurch das Brot das blasige Ansehen erhält. Auf der Oberfläche des Brotes, die am meisten erhitzt wird, bildet sich eine harte Kruste, die zum Theil aus veränderter Stärke und Dextrin besteht. — Das Ausführliche über Bier, Branntwein, Wein und Brot siehe in dem technologischen Theile. Brot.

Wenn man manche Pflanzen mit Wasser gähren läßt, so erzeugen sich ätherische, wohlriechende Oele. Man nennt diese Substanzen Fermentöle. Man kennt das Fermentöl des Centaureum minus, Quercus, Millefolium, der Salixarten und der Aepfel (Maloïl), welches letztere den faulen Aepfeln den eigenthümlichen Moschusgeruch ertheilen soll. Fermentöle.

Milchsäuregährung.

Milchsäure-gährung.

Fast alle Proteïnsubstanzen können, wenn sie an der Luft verändert worden sind, die meisten Kohlenhydrate, wie Dextrin, Milch- und Krümelzucker, in Milchsäure überführen. Nachdem die Proteïnsubstanz in Milchsäureferment umgewandelt worden ist, geht die Milchsäuregährung ohne Gasentwickelung selbst in verschlossenen Gefäßen vor sich. Sie erfordert eine gewisse Menge Wasser und eine Temperatur von 30—40°.

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} = \underbrace{2C_6H_5O_5}_{\text{Milchsäure.}} + 2HO$$

Stets bildet sich neben der Milchsäure auch etwas Mannit, obgleich die Menge desselben nicht constant ist. Liebig vermuthet, daß die Bildung von Mannit mit der Entstehung von Bernsteinsäure in Beziehung steht, die sich in allen gegohrenen Flüssigkeiten findet.

Buttersäuregährung.

Buttersäure-gährung.

Die **Buttersäure** entsteht aus der Milchsäure; die Buttersäuregährung läßt sich demnach als eine Fortsetzung der Milchsäuregährung betrachten. Die Gährung tritt ein, wenn man zu einer Zuckerlösung etwas mageren, faulen Käse und eine zur Sättigung der sich bildenden Säure hinreichende Menge Kreide setzt, und das Gemenge bei einer Temperatur von 25—30° stehen läßt; die Zersetzung geht auf folgende Weise vor sich:

$$1 \text{ Aeq. Krümelzucker } C_{12}H_{12}O_{12} = \begin{cases} 1 \text{ Aeq. Buttersäurehydrat } C_8H_8O_4 \\ 4 \text{ Aeq. Kohlensäure } C_4 \quad O_8 \\ 4 \text{ Aeq. Wasserstoff } \quad H_4 \end{cases}$$

$$\overline{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

oder 2 Aeq. milchsaurer Kalk $= C_{12}H_{10}O_{10} + 2CaO + 2HO$ zer-

fallen in 1 Aeq. buttersauren Kalk, 1 Aeq. kohlensauren Kalk, 3 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoff. Die hierbei gebildete Buttersäure wird durch Zersetzen des Kalkes mit Schwefelsäure und nachherige Destillation abgeschieden. Ueber die Buttersäure siehe bei den Produkten der Einwirkung der Alkalien.

Pektinsäuregährung.

Die Pektinsäure oder pektische Säure $C_{32}H_{22}O_{30}$ kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst durch die Einwirkung einer eigenthümlichen Substanz, der Pektase, die sich mit der Diastase und Synaptase vergleichen läßt, auf die Pektose. (Siehe Seite 37.) Bringt man Pektase in eine Pektinlösung, so verwandelt sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper in die Pektinsäure. Diese Reaktion bildet die Pektinsäuregährung; sie ist von keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluß der Luft, hauptsächlich bei einer Temperatur von 30⁰ vor sich. Die Pektinsäure bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Pektin und von Salpetersäure auf Lignose des Fichtenholzes. Man stellt die Pektinsäure am besten aus Rüben dar, indem man dieselben zerreibt, den Brei mit Kalilösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol und Wasser auswäscht. Sie bildet im getrockneten Zustande eine weiße, holzfaserähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heißem, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden löst; sie verwandelt sich aber dadurch in die in Wasser lösliche Parapektinsäure $C_{24}H_{17}O_{23}$. Ueberläßt man die Pektinlösung mehrere Tage lang sich selbst, so bildet sich die Metapektinsäure $C_8H_7O_9$. Durch Erhitzen dieser drei Säuren bis auf 200⁰ erzeugt sich eine schwarze Brenzsäure, die Pyropektinsäure $C_{14}H_9O_9$.

Pektinsäuregährung.

Essiggährung.

Essiggährung. Wie schon Seite 69 angegeben worden ist, besteht die Essiggährung aus einer Oxydation des Alkohols zu Kohlensäure unter Mitwirkung eines Fermentes. Letzteres ist aber nicht unbedingt nothwendig, befördert aber die Essigbildung. Das Ferment läßt sich ersetzen durch kleine Mengen Essigsäure, Weinsäure, Hefe u. s. w. Man findet häufig angegeben, daß die sogenannte Essigmutter (Mycoderma aceti), eine Schimmelpflanze, das Ferment der Essigsäure sei, und zu dem Alkohol und der Essigsäure in demselben Verhältniß stehe, wie die Hefe zum Zucker und Alkohol. Dies ist aber nur in so weit richtig, als Essigmutter zu verdünntem Alkohol gebracht, eben so gut wie eine kleine Quantität Essigsäure, bei Luftzutritt die Essiggährung einzuleiten fähig ist, während wir in größerer Menge die Essigmutter sich auf Kosten der Essigsäure bilden sehen.

Schleimgährung.

Schleimgährung. Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte, wie der Saft von Zwiebeln, Möhren, Runkelrüben gehen bei einer Temperatur von 25—30^0 unter Gasentwickelung in Gährung über, aber in der gegohrenen Flüssigkeit findet sich kein Alkohol, oder eine Menge, die dem Zuckergehalte nicht entspricht. Die Producte der Gährung sind Milchsäure, Mannit und ein dem arabischen Gummi ähnlicher Körper; unter den gasförmigen Produkten wies Pelouze Wasserstoff und Kohlensäure nach. Da die gegohrene Flüssigkeit durch den gummiartigen Körper eine schleimige, fadenziehende Beschaffenheit angenommen hat, so bezeichnet man diese Art der Gährung mit dem Namen der schleimigen.

Fäulniß.

Die Fäulniß, früher die faule Gährung genannt, ist ein besonderer Fall des allgemeinen chemischen Prozesses der Gährung; unter ihr versteht man die Zersetzung der organischen Substanzen bei Gegenwart von Wasser und gewöhnlicher Temperatur, wobei sich übelriechende Gasarten, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, außerdem auch Wasser und Kohlensäure bilden. Als Rückstand erhält man Humussubstanzen. Da nur organische Körper der Fäulniß fähig sind, so sind es im faulen Wasser auch nur die darin gelösten organischen Substanzen. Die Anwesenheit von Infusorien als Erreger der Fäulniß zu betrachten, ist eine ungegründete Ansicht, obgleich wir stets da Vibrionen bemerken, wo faulende Körper mit der Luft in Berührung stehen. Diese Infusorien entstehen eben so wie die Gährungspilze durch die in der atmosphärischen Luft enthaltenen mikroskopischen Samen, und die Proteïnsubstanz der faulen Flüssigkeit. Fäulniß.

Es giebt gewisse Körper und Agentien, welche die Fäulniß verhindern; man nennt solche Körper **fäulnißwidrige Mittel** oder **Antiseptica**. Diese Mittel können bestehen 1) in einer niedrigen Temperatur; ein kräftiges Antispeticum ist daher die Kälte, wie wir in den Eiskellern und der Conservation des Mammouths sehen, den Pallas im Eise Sibiriens fand; 2) in vollständigem Austrocknen, da Wasser zu den Hauptbedingungen der Fäulniß gehört; das Austrocknen geschieht entweder, indem man den Körper einer höheren Temperatur aussetzt, oder denselben mit Substanzen zusammenbringt, die wasserentziehend wirken, wie der Alkohol, der Zucker und verschiedene Salze; 3) in vollständiger Abhaltung der atmosphärischen Luft; die Methode **Apperts** der Conservation der Nahrungsmittel beruht darauf, daß man dieselben in Gefäße hermetisch einschließt und auskocht; durch die Erhitzung bis auf 100° werden die der Luft enthaltenen Keime zer- Fäulnißwidrige Mittel.

stört, und können die Fäulniß oder Gährung nicht mehr bewirken; zu gleicher Zeit wird der Sauerstoff in Kohlensäure umgewandelt. Die Erhaltung der Eier, indem man die Poren durch Eintauchen in Kalkwasser verstopft, beruht auf dem nämlichen Principe. Substanzen, welche wie die schweflige Säure (s. Bd. I. Seite 84) und das Stickoxydgas sauerstoffentziehend wirken, verhalten sich demnach auch als Antiseptica; 4) in chemisch wirkenden und giftigen Substanzen; eine der gebräuchlichsten Substanzen ist die Kohle, ferner das im Rauch und im Holzessig enthaltene Kreosot (Räuchern), das sich mit den Proteïnkörpern zu einer festen Hülle verbindet, welche die darunter liegenden Theile vor der Fäulniß schützt. Zu dieser Klasse von Antisepticis gehören ferner: arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd u. s. w. Die meisten dieser Körper wirken, indem sie mit den Proteïnsubstanzen unlösliche Verbindungen eingehen, und außerdem durch ihre giftigen Eigenschaften der Entwickelung von Infusorien entgegentreten.

Verwesung und Vermoderung. Producte derselben.

Während man unter Fäulniß denjenigen Zersetzungsproceß versteht, der unter Entwickelung von übelriechenden, ammoniakhaltigen Gasarten, bei Gegenwart von vielem Wasser vor sich geht, bezeichnet man mit dem Namen der Verwesung und Vermoderung die Zersetzungsprocesse, die bei Zutritt von feuchter Luft, meist ohne die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen stattfinden. Die Produkte sind gewöhnlich Kohlensäure und Wasser, während Substanzen, die besonders reich an Kohlenstoff sind, die Humussubstanzen als feste Produkte zurückbleiben. So ist die sogenannte Dammerde oder der Humus durch Verwesung und Fäulniß der organischen Bestandtheile der Garten- und Ackererde entstanden. Die Torf- und Braunkohlenlager, sowie die meisten Quellwässer enthalten ebenfalls gewisse organische Bestandtheile, deren Ursprung auf den Fäulnißproceß von Vegetabilien zurückgeführt werden kann. Diese Bestandtheile, von

denen eine gewisse Anzahl isolirt dargestellt worden ist, führen die Namen Ulmin, Ulminsäure, Humin, Huminsäure und Geinsäure, welche sämmtlich durch Behandeln des Humus mit verschiedener Agention erhalten werden, jedoch zum Theil wie die Ulminsäure schon an Ammoniak gebunden, im Torfe vorkommen. Einige dieser Körper entstehen auch durch die Einwirkung von Säuren auf Zucker. An diese Substanzen schließen sich die beiden von Berzelius in der Porlaquelle gefundenen Säuren, die Quellsäure und die Quellsatzsäure an. — Die Humussubstanzen sind, insofern sie Ammoniak im Boden fixiren, für den Ackerbau von großer Wichtigkeit; außerdem dienen sie indirect, indem sie bei weiterer Verwesung Kohlensäure bilden, den Pflanzen als Nahrung.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

Die Producte, welche durch die Einwirkung der Wärme auf organische Verbindungen entstehen, sind je nach der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und dem Grade der Wärme verschieden. Während einige dieser Körper bei geringer Wärme unzersetzt verflüchtigt werden können, giebt es nur sehr wenige, die eine bedeutende Temperaturerhöhung ohne Zersetzung vertragen können. Es gilt daher als allgemeines Kennzeichen der organischen Verbindungen, daß dieselben in der Hitze sich zersetzen und Kohlenstoff ausscheiden. Geschieht die Zersetzung der organischen Substanz durch die Wärme unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs, so findet Verbrennung statt und die auftretenden Producte sind meist einfache unorganische Verbindungen, wie Kohlensäure und Wasser. Die uns hier beschäftigenden Producte sind die bei Abschluß der Luft auftretenden, der organischen Chemie angehörenden. Diese Producte sind aber außerordentlich verschieden, und es läßt sich wohl im Allgemeinen nun sagen, daß die

Produkte der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper stets ammoniak- oder cyanhaltig, die stickstofffreier Körper stets saurer Natur sind. Wir führen in der Kürze die Producte der trocknen Destillation des Holzes, thierischer Substanzen, der pflanzensauren Salze (die Amide und Nitrile) und das Cyan mit seinen Verbindungen an, welches letztere meist durch die Mitwirkung von Basen aus stickstoffhaltigen organischen Körpern bei höherer Temperatur erzeugt worden ist.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

Wenn man Holzstückchen aus einer Retorte destillirt, so erhält man anfänglich Dämpfe, die sich zum Theil in der Vorlage verdichten, zum Theil aber auch aus Gasen, Kohlensäure, Leuchtgas und Grubengas, bestehen. Die in der Vorlage condensirten Dämpfe bilden ein gelblich gefärbtes, später schwarzbraunes Oel, das sich unter einer wässrigen Flüssigkeit befindet. Wenn die Retorte rothglühend ist, so ist die Operation vollendet und im Innern der Retorte befindet sich Kohle. Die Producte der trocknen Destillation des Holzes sind demnach Gase, Kohle und zwei Flüssigkeiten; die obere wässrige besteht aus Essigsäure (Holzessig), Holzgeist und aufgelöstem Brandöl, während die untere dicke, der sogenannte Theer oder Holztheer aus Brandharz und einer großen Anzahl von Körpern besteht, unter denen das Phenyloxyd, das Kreosot und das Naphthalin die wichtigeren, Pittakall, Kapnomor, Picamar, Paraffin und Eupion die minder wichtigeren sind. Als roher Proceß der trocknen Destillation des Holzes ist hier die Meilerverkohlung und als ein Proceß unvollständiger Verbrennung die Rußbildung anzuführen.

Holzessig.

Der rohe Holzessig besteht wesentlich aus Essigsäure, Holzgeist, Xylit und einer geringen Menge anderer Brenzproducte. Die Essigsäure ist schon Seite 67 abgehandelt worden; es braucht daher nur ihre muthmaßliche Bildung aus dem Holze und ihre Abscheidung aus dem rohen Holzessig angeführt zu werden. Nimmt

man mit Payen die Formel der wasserfreien Holzfaser = $C_{12} H_9 O_9$ an, so beruht die Bildung der Essigsäure aus dem Holze auf einem sehr einfachen Vorgange, denn:

$$\underbrace{3\, C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_{12} H_9 O_9}_{\text{Holzfaser.}}$$

Holzgeist und Xylit sind beide weit flüchtiger als Essigsäure, sie können deßhalb durch vorsichtige Destillation abgeschieden werden. Die zurückbleibende unreine Essigsäure wird an eine Base gebunden, das entstandene essigsaure Salz durch Schwefelsäure zersetzt und durch Destillation die reine Essigsäure gewonnen.

Bei der Destillation des rohen Holzessigs erhält man rohen Holzgeist. Rectificirt man den rohen Holzgeist über Aetzkalk, so erhält man ein Destillat, welches nach vielfacher Wiederholung dieser Operation von freier Essigsäure befreit, im Wesentlichen aus dem eigentlichen Holzgeist, aus Xylit und Mesit besteht. Diese drei Körper, von denen Mesit nur in geringerer Menge vorkommt, trennt man auf folgende Weise. Man bringt den vielfach rectificirten Holzgeist mit geschmolzenem Chlorcalcium in eine Retorte. Es bildet sich hierbei eine Verbindung des reinen Holzgeistes mit Chlorcalcium, welche erst bei höherer Temperatur zersetzt wird. Durch vorsichtige Destillation trennt man daher den Xylit und Mesit von der in der Retorte zurückbleibenden Verbindung des Holzgeistes mit dem Chlorcalcium. Wenn viel Mesit vorhanden ist, so kann man denselben durch Wasser, worin er löslich ist, von dem darin unlöslichen Xylit trennen. Durch Destillation dieser wässrigen Flüssigkeit gewinnt man den Mesit daraus wieder und entwässert ihn durch Rectification über Chlorcalcium. Der Mesit (essigsaures Methyloxyd) ist eine alkoholähnliche Flüssigkeit, von brennendem Geschmacke und ätherischem Geruche. Er siedet bei 70°, ist leichter als Wasser und löst sich in drei Theilen desselben; seine Zusammensetzung ist $C_6 H_6 O_4$. — Der Xylit $C_{12} H_{12} O_5$ ist

Holzgeist.

Mesit.

eine dem Holzgeist ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmacke, welche bei 61,5° siedet.

Die zurückbleibende Chlorcalciumverbindung des Holzgeistes wird durch Wasser zersetzt und der Holzgeist abdestillirt. — Der reine Holzgeist bildet ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, von eigenthümlichem alkoholischem Geruch, 0,789 spec. Gewichte und einem Siedepunkte von 66°. Seine Formel ist $C_2H_4O_2$. In chemischer Beziehung ist er durchaus dem Alkohol analog; er verbrennt mit blauer Flamme, zerfällt durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure eben so wie der Alkohol in Aether (Holzäther $= C_2H_3O$) und giebt bei der Oxydation Ameisensäure und Wasser ($C_2H_4O_2 + 4O = C_2HO_3 + 3HO$). Vergleiche Seite 74. Der Holzgeist gehört demnach zu der Klasse der Alkohole (Weingeist, Holzgeist, Fuselöl der Kartoffeln, Aethal). Der Holzgeist bildet mit Salpetersäure und salpetersaurem Metalloxyd zusammengebracht, keine Knallsäure. Als Lösungsmittel verhält er sich wie der Alkohol.

Phenyloxyd. Der durch Destillation des Holzes, der Steinkohlen und anderer Substanzen vegetabilischen Ursprungs erhaltene Theer, giebt bei der Destillation ein ätherisches Oel, das Theeröl, das sich in großer Menge in den Gasfabriken bildet. Wenn man das zwischen 150—200° übergegangene Oel mit Kalilauge behandelt, die entstandene krystallinische Masse mit heißem Wasser übergießt und die Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich das Phenyloxydhydrat oder die Karbolsäure $C_{12}H_5O + HO$ als farblose, krystallinische Masse ab, die bei 34—35° schmilzt und bei 187° siedet. Sein Geruch ist dem des Kreosots ähnlich, mit welchem es überhaupt große Aehnlichkeit hat. Es löst sich ein wenig in reinem Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß; es löst Schwefel auf, coagulirt Eiweiß und fällt Leimlösung. Taucht man einen Span von harzigem Holze in Phenyloxydhydrat und dann in Salzsäure, so nimmt er bald eine blaue

Farbe an. Das Phenyloxydhydrat entsteht ferner bei der Destillation von Salicylsäure oder von Salicin mit Kalk. Durch Behandeln dieses Körpers mit Chlor erhält man die von Erdman unter den Zersetzungsproducten des Indigo entdeckte Chlorindoptensäure, durch Behandeln mit Salpetersäure die Nitrophenissäure oder Nitropikrinsäure.

Das Kreosot $C_{14} H_8 O_2$ ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit, von brennendem Geschmack und widrigem, rauchähnlichem Geruche. Sein spec. Gewicht = 1,37; der Siedepunkt = 203°. Es löst sich nur wenig in Wasser (Aqua kreosotata), leicht dagegen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Es löst Phosphor, Jod und Schwefel in großer Menge, außerdem die organischen Basen, verschiedene unorganische Salze, Harze, Farbstoffe u. s. w. Das Kreosot fällt Gummi und Eiweiß, nicht aber Leim. Es wirkt im hohen Grade antiseptisch und ist das wirksame Princip des Rauches und des Holzessigs; es wirkt ferner blutstillend (Aqua Binelli). Zur Darstellung des Kreosots giebt es viele Vorschriften. Eine der besseren besteht darin, Holztheer, besonders Buchenholztheer bis zur Trockne abzudestilliren, das aus mehreren Schichten bestehende Destillat fractionirt zu destilliren, um den Theil, der schwerer als Wasser ist, aufzufangen, diesen Theil in Kalilauge zu lösen, aus der Lösung mit Schwefelsäure niederzuschlagen, das erhaltene Kreosot mit Wasser zu waschen und von Neuem über Kalihydrat zu destilliren. Kreosot.

Das Naphthalin $C_{10} H_4$ bildet sich, wenn organische Substanzen, wie Alkohol, Oele, Harze, bei lebhafter Rothglühhitze zersetzt werden; hauptsächlich ist es aber im Steinkohlentheer enthalten und tritt häufig als unangenehmes Nebenproduct bei der Bereitung des Leuchtgases auf. Man stellt es durch Destillation des Steinkohlentheers dar. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in weißen, dünnen und außerordentlich leichten Blättchen, die sich in Wasser, leichter aber in Alkohol, Aether, fetten Naphthalin.

und ätherischen Oelen lösen; es schmilzt bei 79° und siedet bei 212°.

Destillation thierischer Substanzen.

Wenn man thierische Substanzen, wie Knochen, Horn u. s. w. der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man hauptsächlich ein brenzliches Oel, das Oleum cornu cervi, das als ein Gemenge von verschiedenen Brandharzen und Brandölen mit cyan- und ammoniakhaltigen Substanzen und außerdem einer Anzahl künstlicher, organischer Basen zu betrachten ist. Die flüchtigeren Theile dieses Oeles, durch Destillation mit Wasser getrennt und durch wiederholte Destillationen gereinigt, bilden das Oleum animale Dippelii der älteren Pharmacopöen. Das rohe Knochenöl ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe; sein spec. Gew. = 0,970; sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm und mit dem des Ammoniak vermischt. Die in diesem Oele enthaltenen flüchtigen Basen werden durch Destillation abgeschieden. Die meisten derselben kommen aber auch als Producte der trockenen Destillation anderer, als thierischer Substanzen vor, so treffen wir z. B. das Chinolin in dem Steinkohlentheer, wir erhalten es aber auch als Product der trockenen Destillation des Chinins, Cinchonins und Strychnins. Die hauptsächlichsten dieser Basen sind das Anilin, Chinolin (Leukol), Pyrrhol, Piccolin (Odorin) und Petinin; außerdem finden sich mit diesen Basen einige andere weniger untersuchte Körper, wie das Pyren, Chrysen u. s. w.

Ol. corn. cervi.

Anilin.

Das Anilin $C_{12}H_7N$ findet sich nach Redtenbacher im Piperin, im Knochenöl (Krystallin), im Steinkohlentheeröl (Kyanol) und als Zersetzungsproduct des Indigo (Anilin) und einiger Nitrobenzidverbindungen durch Schwefelammonium (Benzidam). Das Anilin erscheint als farblose, irisirende Flüssigkeit von Weingeruche und aromatischem, brennendem Geschmacke. Es siedet bei 182°, hat ein specifisches Gewicht von 1,020 und ist bei 20° noch dünnflüssig. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen. Die wässrige Lösung reagirt auf Curcuma

und rothes Lakmuspapier nicht, wohl aber auf Georginenpapier alkalisch. Es coagulirt Eiweiß. Wird in eine Lösung von Chlorkalk Anilin gebracht, so entsteht sogleich ein prächtiges Veilchenblau, das nach Zusatz von Säuren ins Hochrothe übergeht. Diese Reaction ist für das Anilin characteristisch. Das Anilin verbindet sich mit Säuren zu leicht krystallisirenden Verbindungen.*)

Das Chinolin oder Leukol $C_{19} H_9 N$ wurde von Runge in dem Steinkohlentheeröl, und von Gerhardt als Destillationsproduct des Chinins, Cinchonins, Thialdins und Strychnins mit Kalihydrat entdeckt. Das Chinolin ist ein farbloses Oel von bittermandelähnlichem Geruch und brennend bitterem Geschmack; es siedet bei 239° und hat ein specifisches Gewicht von 1,081. In Wasser löst es sich nur wenig; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Alkohol, Aether und Oel ist es in jedem Verhältniß mischbar. Eiweiß wird durch Chinolin nicht coagulirt. Charakteristisch ist für das Chinolin, daß es mit Chromsäure einen gelben Niederschlag giebt. Chinolin.

Das Pyrrhol ist eine gasförmige Base von angenehmem Geruche, die sich im Steinkohlentheeröl, im Leuchtgas und im Tabaköl vorfindet. Das Pyrrhol wird daran erkannt, daß ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn in einer Athmosphäre von Pyrrhol sogleich purpurroth gefärbt wird. Pyrrhol.

Das Picolin $C_{12} H_7 N$ ist mit dem Anilin isomer und wurde von Anderson in dem Steinkohlentheer und Knochenöl entdeckt; Picolin und Petinin.

*) Anmerkung. Gerhardt zeigte, daß das Anilin in den Anilinsalzen sich dem Ammoniak in den Ammoniaksalzen durchaus ähnlich verhält, und daß aus den Anilinsalzen Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im Wasser austreten können und Verbindungen erzeugt werden, welche den Amidverbindungen analog sind und als Anilidverbindungen bezeichnet werden, so bildet z. B. oxalsaures Anilin Oxanilid (dem Oxamid entsprechend), und eine Verbindung des Oxanilids mit Oxalsäure die der Oxaminsäure entsprechende Oxanilsäure.

es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, durchdringendem, etwas ranzigem Geruch und scharfem, brennendem Geschmacke. Es siedet bei 133° und hat ein specifisches Gewicht von 0,955. Durch Chlorkalk und Fichtenholz läßt sich das Picolin von dem Anilin und Chinolin unterscheiden. Das Petinin $C_8 H_{10} N$, im Knochenöl enthalten, ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von stechendem, gewissermaßen ammoniakalischem, aber doch von diesem deutlich unterschiedenem Geruche, der in verdünntem Zustande dem fauler Aepfel ähnlich ist. Es hat mit dem Ammoniak viel Aehnlichkeit, giebt aber mit Platinchlorid ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz.

Producte der Destillation pflanzensaurer Salze.

Die Producte der trocknen Destillation der Säuren sind schon zum großen Theil bei der Metamorphose der Säuren erwähnt worden, die der Fette werden in dem letzten Abschnitte, der von den Producten der Einwirkung unorganischer Körper handelt, ihren Platz finden.

Wenn man die Salze gewisser organischer Säuren der trocknen Destillation unterwirft, so zerfällt die Säure in einen neuen ätherischen Körper, welchem man die Endsilbe „on" anhängt, und in Kohlensäure, die mit der Base verbunden zurückbleibt, so bildet

Essigsäure $C_4 H_3 O_3 - C O_2 =$ Aceton $C_3 H_3 O$

Baldriansäure $C_{10} H_9 O_3 - CO_2 =$ Valeron $C_9 H_9 O$

Buttersäure $C_8 H_7 O_3 - CO_2 =$ Butyron $C_7 H_7 O$

Aceton.

Das Aceton $C_3 H_3 O$ oder der Essiggeist bildet eine farblose, angenehm ätherisch riechende und kampherartig schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, angezündet mit blauer Flamme brennt. Durch die Einwirkung starker Säuren wird das Aceton so zerlegt, daß sich aus je zwei Atomen desselben ein Aequivalent Wasser ausscheidet und sich der Körper $C_6 H_5 O$ das Oenyloxyd oder Mesithyloxyd bildet. Mit dem Aceton und Oenyloxyd ist nicht

das Metaceton $C_6 H_5 O$ zu verwechseln, das sich nebst Aceton bei der trocknen Destillation von Stärke, Zucker, Gummi u. s. w. mit Kalk bildet. Es unterscheidet sich von dem Aceton durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Wenn man das Metaceton mit Kalikalk behandelt oder mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so erhält man eine eigenthümliche, flüchtige Säure, die Metacetonsäure oder Propionsäure $C_6 H_5 O_3 + HO$, welche sich schon zuweilen bei der Buttersäuregährung bildet, als Product der trocknen Destillation des Wachses, des Zuckers und der Stärke auftritt, bei der Gährung des Glycerins vermittelst Hefe, und als Oxydationsproduct von Fetten und Proteïnsubstanzen durch Salpetersäure oder Chromsäure, so wie durch Behandeln von Cyanäthyl mit Kali und Wasser sich erzeugt ($C_4 H_5, C_2 N + KO + 3 HO = C_6 H_5 O_3, KO + NH_3$). Metaceton. Metacetonsäure.

Kakodyl.

Das Kakodyl $C_4 H_6 As$ bildet sich als Oxyd, wenn gleiche Theile essigsaures Kali und arsenige Säure der trocknen Destillation unterworfen werden. In diesem Zustande erscheint das Kakodyl als wasserhelle Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, die sich bei — 6° in Krystalle verwandelt und sich an der Luft von selbst entzündet. Ueber Quecksilber bis auf 400—500° erhitzt, zerfällt es in Arsenik, Grubengas und Leuchtgas. Man stellt das Kakodyl durch Behandeln des Chlorkakodyls mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure dar. — Die Oxydationsstufen des Kakodyls sind das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure. Kakodyl.

Das Kakodyloxyd, Alkarsin oder Cadet's rauchende Flüssigkeit $C_4 H_6 As O$ erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die ungefähr bei 150° siedet und bei — 23° zu weißen Schuppen erstarrt. Ihr specif. Gewicht = 1,46. Kakodyloxyd.

Das Kakodyloxyd besitzt einen außerordentlich durchdringenden Geruch, der dem des Arsenikwasserstoffgases ähnlich ist; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Man erhält das Kakodyloxyd, indem man gleiche Theile arsenige Säure und essigsaures Kali aus einer Retorte destillirt, und die sich bei der Destillation entwickelnden Gasarten durch ein Ableitungsrohr ins Freie führt. In der Vorlage finden sich drei Schichten, von denen die mittlere aus Kakodyloxyd besteht. Sie wird mittelst eines Hebers von den beiden andern Flüssigkeiten getrennt und durch Auflösen in Alkohol, Abscheiden aus dieser Lösung durch Wasser, Entwässern durch Chlorcalcium und Destilliren in einer sauerstofffreien Athmosphäre gereinigt. An der Luft entzündet sich das Kakodyloxyd von selbst, und verbrennt unter Verbreitung weißer, dicker Dämpfe. Sieht man von den bei der Bildung des Kakodyloxydes entstehenden Dämpfen ab, so läßt sich die Entstehung des Kakodyloxydes auf folgende Weise erklären:

$$2\,(C_4\,H_3\,O_3) + As\,O_3 = C_4\,H_6\,As\,O + 4\,C\,O_2$$

Der charakteristische Geruch des Kakodyloxydes wird benutzt, um die Gegenwart der arsenigen Säure (s. Bd. I. Seite 155) und die der Essigsäure (s. d. Band Seite 73) nachzuweisen.

Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure oder das Alkargen $C_4\,H_7\,As\,O_4$ bildet im reinen Zustande farblose, an feuchter Luft zerfließliche Krystalle, die ohne Geruch sind, schwach sauer reagiren, bei 200° ohne Zersetzung schmelzen, bei höherer Temperatur aber sich zersetzen. Sie löst sich in Wasser und wasserhaltigem Weingeist in allen Verhältnissen, sehr wenig in Alkohol, nicht aber in Aether. Sie ist eine der beständigsten organischen Verbindungen. — Man stellt sie dar, indem man Kakodyloxyd unter Wasser mit Quecksilberoxyd zusammenbringt; es bildet sich metallisches Quecksilber und kakodylsaures Quecksilberoxyd, das mit Kakodyloxyd zersetzt wird. Durch Auflösen und Umkrystallisiren vermittelst Alkohol erhält

man die Säure rein. — Die Kakodylsäure verbindet sich mit Basen und verliert dabei ein Aequivalent Wasser.

Das Kakodyl verhält sich durchaus als Radikal und verbindet sich mit dem Chlor, Cyan, Schwefel, Selen und Tellur. Unter diesen Verbindungen ist das Cyankakodyl $C_4 H_6 As C_2 N$ wegen seiner physiologischen Wirkungen zu erwähnen. Fernere Verbindungen des Kakodyls.

Es giebt eine gewisse Klasse von Körpern, die meist als Zersetzungsproducte organischer Verbindungen anzusehen sind, und die Eigenschaft haben, beim Kochen mit Kali Ammoniak zu entwickeln, ohne daß letzteres in ihnen präformirt enthalten war. In diesen Verbindungen nimmt man die hypothetischen Körper NH_2 = Amid und NH = Imid an. Im Allgemeinen kann man sich die Bildung der Amidverbindungen vorstellen, daß die organische Säure des Ammoniaksalzes ein Aequivalent Sauerstoff, und das Ammoniak ein Aequivalent Wasserstoff verliert, welche beide Elemente als ein Aequivalent Wasser austreten; so bildet sich z. B. das Oxamid aus dem oxalsauren Ammoniak, $C_2 O_3 + NH_3 - HO = C_2 O_2, NH_2$. Amid- und Imidverbindungen.

Auf ähnliche Weise geht die Bildung der Imidverbindungen vor sich, indem ein saures Ammoniaksalz so zersetzt wird, daß ein jedes der beiden Säureatome ein Aequivalent Sauerstoff abtritt, die sich mit zwei Aequivalenten Wasserstoff des Ammoniaks zu zwei Aequivalenten Wasser vereinigen, während in der Verbindung Imid zurückbleibt. Die wichtigeren Amid- und Imidverbindungen sind das Oxamid, Benzamid, Succinamid und Succinimid. Einige Chemiker rechnen auch das Asparagin als Amid der Aepfelsäure, und den Harnstoff zu den Amiden.

Das Oxamid $C_2 O_2 + NH_2$ entsteht 1) durch Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak bei möglichst geringer Temperatur, wo dasselbe zum Theil in der Retorte zurückbleibt, zum Theil auch sublimirt; 2) durch Schütteln von Oxaläther (oxalsaurem Aethyloxyd) mit Ammoniak. Es bildet ein geruch- und geschmackloses, Oxamid.

weißes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether etwas lösliches Pulver. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es und zerfällt in höherer Temperatur in Cyan, Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. Durch siedendes Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien wird das Oxamid in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Das Oxamid bildet mit der Oxalsäure eine gepaarte Säure, die Oxaminsäure $C_4\,H_3\,NO_6 = C_2\,O_2 + NH_2 + C_2\,O_3, HO$, welche man durch Erhitzen von doppelt oxalsaurem Ammoniak, oder durch Hindurchleiten von Ammoniakgas durch eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyloxyd erhält. Die Oxaminsäure bildet ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig löst. Bei 100^0 geht die wässrige Lösung der Oxaminsäure in zweifach oxalsaures Ammoniak über.

Benzamid. Das Benzamid $C_{14}\,H_5\,O_2 + NH_2$ bildet sich durch Zersetzen der Hippursäure mittelst Bleisuperoxyd, und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzoyl. Aus der siedendheißen Lösung scheidet es sich beim raschen Erkalten in, dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen, bei langsamem Abkühlen dagegen in feinen seidenartigen Krystallnadeln aus; es schmilzt bei 115^0 zu einer wasserhellen Flüssigkeit, siedet bei höherer Temperatur und läßt sich unverändert überdestilliren. Es löst sich fast nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether.

Succinamid. Das Succinamid $C_4\,H_2\,O_2 + NH_2$ entsteht, wenn Bernsteinsäureäther mit Ammoniak geschüttelt wird; es erscheint als weißer Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus dieser Lösung in Nadeln herauskrystallisirt. Bis auf 300^0 erhitzt zerfällt es in Succinimid und bernsteinsaures Ammoniak $[(2\ C_4\,H_2\,O_2 + NH_2 = (C_4\,H_2\,O + NH) + NH_3, C_4\,H_2\,O_3.)]$

Andere Amidverbindungen. In wissenschaftlicher Beziehung sind noch folgende Amide zu erwähnen:

Das Acetamid $C_4\,H_3\,O_2 + NH_2$ durch Behandeln von essigsaurem Methyloxyd mit Ammoniak erhalten, ist fest, weiß,

krystallinisch, zerfließlich, schmilzt bei 78° und siedet bei 221°. Auf ähnliche Weise bilden sich aus den entsprechenden Aethyloxydverbindungen

Das Metacetamid $C_6 H_5 O_2 + NH_2$.

Das Butyramid $C_8 H_7 O_2 + NH_2$.

Das Valeramid $C_{10} H_9 O_2 + NH_2$.

Das Lactamid $C_6 H_5 O_4 + NH_2$ (dem Sarkosin $C_6 H_7 NO_4$, einem Zersetzungsproducte des Kreatins isomer) entsteht aus dem Lactid (s. Seite 77) bei Berührung mit Ammoniak.

Wenn man von der Zusammensetzung der Ammoniaksalze ein Aeq. Wasser, und von der der Ammoniumoxydsalze zwei Aeq. abzieht, so lassen sich, wie schon erwähnt wurde, aus dem Ammoniakverbindungen die Amide ableiten. Zieht man aber vier Aequivalente Wasser ab, so erhält man eine Klasse von Verbindungen, die man mit dem Namen Nitrile bezeichnet. Sie werden meist durch Erhitzen der Ammoniak- oder Amidverbindungen dargestellt. Früher betrachtete man sie als Verbindungen eines Kohlenwasserstoffes mit Stickstoff. Kolbe und Frankland haben es aber wahrscheinlich gemacht, daß die Nitrile Cyanverbindungen gewisser Kohlenwasserstoffe sind. Es ist hier nicht der Ort, die Darstellungsart und die Constitution der Nitrile näher zu erörtern; es genüge anzuführen, daß, wenn wir die Blausäure CyH als Ausgangspunkt betrachten Nitrile.

Acetonitril $C_4 H_3 N$ gleich ist Cyanmethyl $C_2 H_3 Cy$

Metacetonitril $C_6 H_5 N$ gleich ist Cyanäthyl $C_4 H_5 Cy$

Butyronitril $C_8 H_7 N$ gleich ist Cyanmetacetyl $C_6 H_7 Cy$

Valeronitril $C_{10} H_9 N$ gleich ist Cyanbutyril $C_8 H_9 Cy$

Benzoenitril (s. S. 81) $C_{14} H_5 N$ gleich ist Cyanphenyl $C_{12} H_5 Cy$

Diese Ansicht findet darin eine Stütze, daß Cyanmethyl beim Behandeln mit Kali in Essigsäure und Ammoniak, Cyanäthyl in Metacetonsäure und Ammoniak, Valeronitril in Valeriansäure und Ammoniak zerfällt.

Die Bildung eines Amids, eines Imids und eines Nitrils aus dem entsprechenden Ammoniaksalze läßt sich durch folgendes Beispiel anschaulich machen:

Essigsaures Ammoniak	$= C_4H_3O_3 + NH_3, HO$
davon abgezogen 2 Aequiv. Wasser	$\quad O \quad H, HO$
bleibt Acetamid	$= C_4H_3O_2 + NH_2$
davon abgezogen 1 Aequiv. Wasser	$\quad O \quad H$
bleibt Acetimid (hypothet)	$= C_4H_3O + NH$
davon abgezogen 1 Aequiv. Wasser	$\quad O \quad H$
bleibt Acetonitril	$= C_4H_3 + N$

Cyan C_2N oder Cy.

Cyan. Bildungsweise desselben.

Das Cyan kommt, wie es scheint, in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht hauptsächlich, wenn stickstoffhaltige, organische Substanzen in Berührung mit Basen einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden. Außerdem bildet es sich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende Kohlen, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff bei Gegenwart einer starken Base, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf viele ätherische Oele, oder von Synaptase auf Amygdalin.

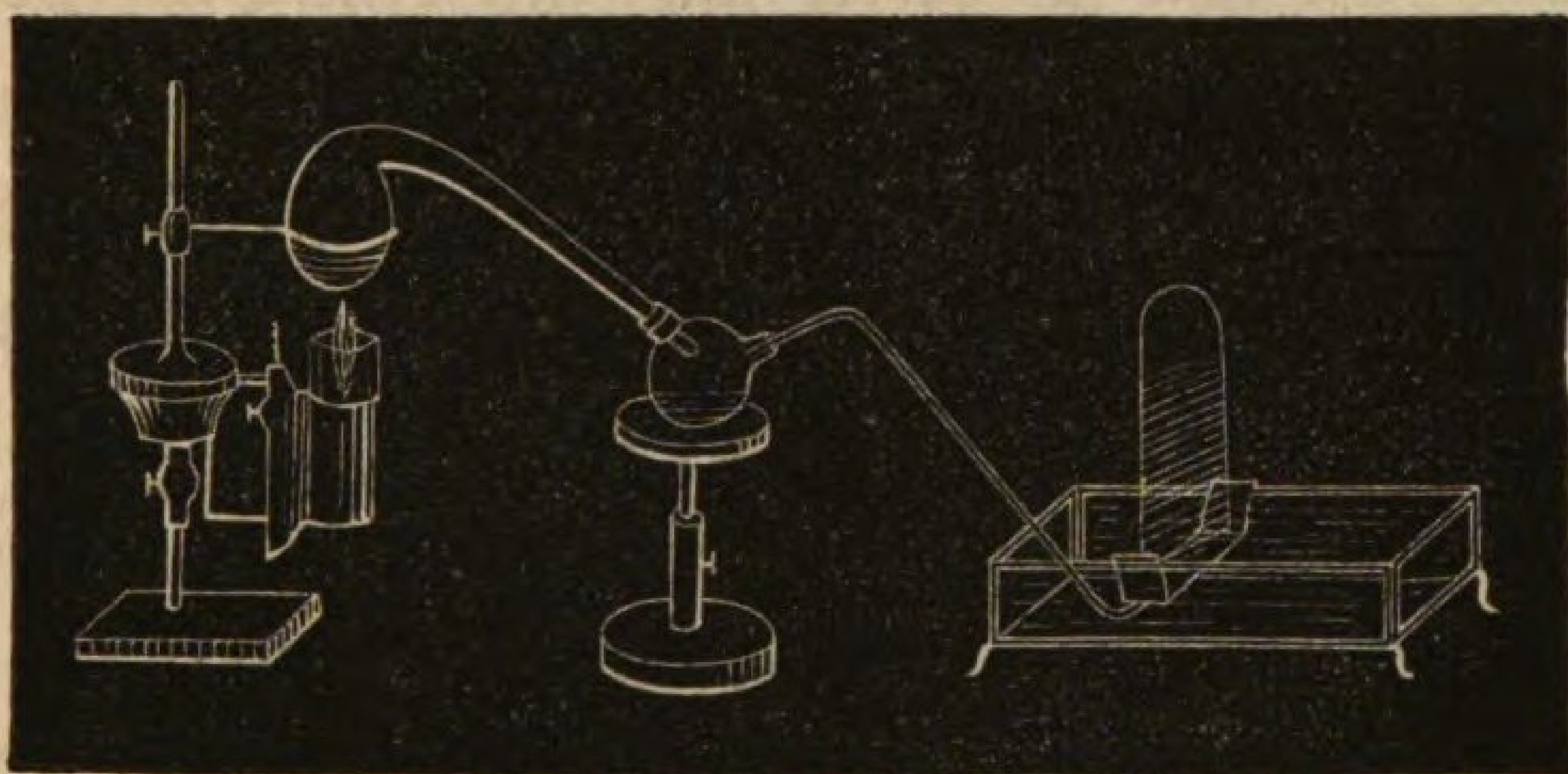
Eigenschaften des Cyans.

Das Cyan ist eins von den wenigen Radikalen, die isolirt dargestellt worden sind. Es erscheint unter den gewöhnlichen Bedingungen als farbloses, durchdringend riechendes Gas, das bei einem Drucke von $3\frac{1}{2}$ bis 4 Atmosphären eine farblose Flüssigkeit bildet, die bei — 18° noch nicht fest wird. Bei — 34° erstarrt das Gas zu einer weißen krystallinischen Masse. Wasser löst sein 3-, 5faches und Alkohol sein 23faches Volumen Cyangas auf. An der Luft läßt es sich entzünden und brennt mit intensiv blauer Flamme. Es verbindet sich direct mit erwärmtem Kalium und Natrium unter Feuererscheinung wie der Sauerstoff, Chlor und Schwefel und giebt Verbindungen (Cyanüre und Cyanide),

welche den Oxyden, Chlorüren und Sulfureten analog zusammengesetzt sind.

Man stellt das Cyan dar, indem man getrocknetes Cyanquecksilber auf dieselbe Weise und in dem nämlichen Apparate (Fig. 22) erhitzt, wie beim Sauerstoff (s. Bd. I. p. 45), aus dem Darstellung des Cyans.

Fig. 22.



Quecksilberoxyde dargestellt, angegeben wurde. Das sich entwickelnde Cyan wird unter Quecksilber aufgefangen. Wohlfeiler ist die Darstellung durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium mit Quecksilberchlorid ($KCy + HgCl = KCl + Hg + Cy$.)

Aus einer Lösung von Cyan in wässrigem Ammoniak, Wasser, Alkohol, und aus der Blausäure setzt sich eine braune Substanz, die Azulmsäure $C_3 H_2 N_2 O_2$ ab, welche nach dem Glühen ein braunschwarzes, nicht flüchtiges, schwer zu verbrennendes Pulver liefert, welches dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Cyan hat. Man nennt diesen Körper Paracyan. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das beim Glühen von Cyansilber zurückbleibende Paracyansilber durch Salpetersäure vom Silber befreit, den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch Paracyan gefällt wird; oder durch eine Cyankaliumlösung Chlorgas leitet. Dieselbe ist nur wenig untersucht. Wenn man Azulmsäure in Salpetersäure löst und die Lösung mit Wasser vermischt, so erhält man ein gelbes Pulver mit sauren Eigenschaften, die Paracyansäure.

Paracyan $C_6 N_3$.

Paracyansäure $C_8 N_4 O$.

Metacyan. Das sich beim Erhitzen des Cyansilbers entwickelnde Gas ist ein mit dem Cyan isomeres Gas, das man mit dem Namen Metacyan belegen könnte. Es wird bei 4^0 schon flüssig, setzt sich in seiner wässrigen Lösung sehr schnell in Paracyan um und giebt mit Eisenoxydsalzen keine blauen Verbindungen.

Oxydationsstufen des Cyans. Das Cyan läßt sich direct nicht mit dem Sauerstoff verbinden, indirect lassen sich aber fünf Verbindungen darstellen, die sämmtlich gleiche procentische Zusammensetzung, aber zum Theil verschiedenes Aequivalent haben. Diese fünf Verbindungen sind:

die Cyansäure CyO, HO;
die Knallsäure $2\,CyO, 2\,HO$;
die Cyanursäure $3\,CyO, 3\,HO$;
die Cyanilsäure $3\,CyO, 3\,HO$;
und das Cyamelid C_2NHO_2;

Das Cyamelid ausgenommen, sind alle diese Verbindungen Säuren, die aber für sich nicht bestehen können.

Cyansäure. Die Cyansäure CyO, HO erscheint als Hydrat als farblose Flüssigkeit von höchst stechendem Geruch, die, auf die Haut gebracht, eben so heftig, wie die Flußsäure einwirkt. Ihre merkwürdigste Eigenschaft ist, daß sie über 0^0 nicht bestehen kann und bei dieser Temperatur eine merkwürdige Umsetzung ihrer Bestandtheile erleidet. Aus der Kältemischung herausgenommen, beginnt die Säure unter heftiger Explosion zu sieden und verwandelt sich dabei in eine amorphe, weiße, indifferente Masse, in das Cyamelid oder unlösliche Cyanursäure. Man erhält die Cyansäure durch Destillation der Cyanursäure. Die Cyansäure bildet

Cyansaure Salze. mit den Basen die cyansauren Salze, aus welcher die Säure durch stärkere Säuren nicht abgeschieden werden kann, da dieselbe bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt ($CyO, HO + 3\,HO = NH_4O, 2\,CO_2$). Von den Salzen sind zu erwähnen das cyansaure Kali KO, CyO, das sich mit Cyankalium bei der Einwirkung von Blausäure auf wässrige Al-

kalien erzeugt ($2\,KO + 2\,Cy = KCy + KO, CyO$); am besten stellt man es dar, indem man in 1 Th. schmelzendes Cyankalium 3, 4 Th. Blei einträgt ($CyK + 2\,PbO = KO, CyO + 2\,Pb$). Das cyansaure Kali wird zur Darstellung des cyansauren Ammoniaks, und dieses wieder durch Umsetzung der Atome zur Darstellung des Harnstoffs (s. Seite 108) benutzt.

Die Knallsäure $2\,CyO, 2\,HO$ ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Die knallsauren Salze oder Fulminate, unter denen das Quecksilber- und Silberoxydsalz die wichtigsten sind, werden dargestellt, indem man 1 Th. Silber, oder 1,6 Th. Quecksilber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewichte löst und die Auflösung mit 27 Th. Alkohol vermischt; es tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung sich die knallsauren Salze krystallinisch abscheiden. Diese Salze dürfen nur mit der äußersten Vorsicht gehandhabt und selbst nicht im feuchten Zustande mit einem harten Körper berührt werden, da dieselben heftig explodiren. Folgendes Schema giebt eine Vorstellung von den bei der Bildung der knallsauren Salze in der Flüssigkeit vorgehendem Processe: Knallsäure.

$$1)\ AgO + 2\,NO_5 + \underbrace{4\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} = AgO + 2\,NO_3$$

$$+ \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{2\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + 8\,H + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

$$2)\ AgO + 2\,NO_3 + C_4H_6O_2 = \underbrace{AgO, C_4N_2O_2}_{\text{Knallsaures Silberoxyd.}} + 6\,HO$$

Bringt man in die Lösung der genannten Salze Kupfer, Eisen oder Zink in metallischem Zustande, so läßt sich das Quecksilber und das Silber vollständig abscheiden und man erhält die entsprechenden Kupfer-, Eisen- und Zinksalze. Alkalien und alkalische Erden scheiden aus den Lösungen dieser Metallsalze nur die Hälfte des Oxydes ab und es entsteht ein Doppelsalz, z. B. knall-

saures Kupferoxyd-Kali; aus diesem Salze läßt sich durch Schwefelkalium knallsaures Kali erhalten.

Ueber die Constitution der Knallsäure.

Liebig betrachtet die Knallsäure als eine zweibasische Säure, aus einem Doppeläquivalent Cyan und zwei Aequivalenten Sauerstoff bestehend. Berzelius meint, daß eine Knallsäure von der Formel $C_4 N_2 O_2$ nicht existire, sondern daß diese Verbindung als eine gepaarte Säure zu betrachten sei, welche Stickstoffmetall als Paarling mit $C_4 NO_3$ verbunden, enthalte. Löwig nimmt in den knallsauren Verbindungen das Radikal Fulminan $C_4 N_2$ an und nennt die Knallsäure Fulminansäure; nach dieser Ansicht hat die für sich nicht darstellbare Fulminansäure die Eigenschaft, ein Aequivalent Metalloxyd als Paarling aufzunehmen und eine gepaarte Metallfulminansäure zu bilden, die ein Aequivalent Base sättigt und mit einem Aequivalent Wasser das Hydrat bildet. Das knallsaure Silberoxyd wäre nach dieser Ansicht Silberfulminansäure, und das oben erwähnte knallsaure Kupferoxydkali kupferfulminansaures Kali.

Cyansäure.

Die Cyanursäure $C_6 N_3 O_3 + 3 HO$ oder $3 Cy O, 3 HO$ krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung mit vier Aequivalenten Wasser. Diese vier Aequivalente entweichen schon an der Luft, während die übrigen drei nur durch Basen entfernt werden können. Sie löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Mit Säure gekocht, zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak. Bei der Destillation wird sie in Cyansäure umgesetzt. Man erhält die Cyansäure durch vorsichtiges Erhitzen von Harnstoff, so lange noch Ammoniak entweicht; die Cyansäure bleibt als weiße Masse zurück.

$$\underbrace{3 C_2 H_4 N_2 O_2}_{\text{Harnstoff,}} = 3 NH_3 + \underbrace{C_6 N_3 O_3, 3 HO}_{\text{Cyansäurehydrat.}}$$

Man erhält sie ferner bei der trocknen Destillation der Harnsäure, sowie durch Erhitzen von Melam mit concentrirter Schwefel-

säure. Mit den Basen bildet die Cyanursäure krystallisirbare Salze, aus welchen die Säure durch Salz- und Salpetersäure vollständig abgeschieden wird.

Die Cyanilsäure ist mit der Cyansäure isomer. Sie wird durch Sieden von Mellon mit concentrirter Salpetersäure erhalten; beim Verdunsten der Lösung scheidet sie sich krystallinisch ab. Aus der siedendheiß bereiteten Lösung krystallisirt sie mit 4 Aeq. Wasser verbunden heraus. Beim Behandeln mit Schwefelsäure giebt sie Cyanursäure, bei der Destillation Cyansäure. Die Bildung der Cyanilsäure aus Mellon geht auf folgende Weise vor sich: Cyanilsäure.

$$\underbrace{C_6 N_4}_{\text{Mellon,}} + 6HO = \underbrace{C_6 N_3 O_3,\ 3HO}_{\text{Cyanilsäurehydrat.}} + NH_3$$

Das Cyamelid oder die unlösliche Cyanursäure C_2NHO_2, deren Darstellung bei der Cyansäure erwähnt wurde, bildet eine weiße, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird und bei der Destillation sich wieder in Cyansäurehydrat verwandelt. Cyamelid.

Das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff nur in einem Verhältnisse zu Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure CyH oder C_2NH. Sie kommt nie in der Natur fertig gebildet vor; ihre Bildungsweise fällt mit der des Cyans zusammen. Im wasserfreien Zustande stellt sie eine farblose Flüssigkeit von Geschmack der bittern Mandeln dar; ihr spec. Gewicht = 0,69 bei 17°. Bei — 15° krystallisirt sie in kleinen Nadeln; bei 26,5° siedet sie. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß. Diese Lösungen reagiren schwach sauer und zersetzen sich sehr bald unter Abscheidung von Azulmsäure. Durch starke Säuren wird sie bei Gegenwart von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt ($C_2NH + 3HO = C_2HO_3, NH_3$). An der Luft entzündet, verbrennt sie mit blauer Farbe zu Kohlensäure Cyanwasserstoffsäure. Die gasförmige.

und Wasser unter Abscheidung von Stickstoff. — Man erhält die wasserfreie Blausäure, 1) indem man Cyanquecksilber mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergießt ($HgCy + ClH = HgCl + CyH$), die entweichende dampfförmige Blausäure über Marmor- und Chlorcalciumstückchen leitet und in einer abgekühlten Vorlage sich condensiren läßt; 2) indem man Cyanquecksilber mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt ($HgCy + SH = HgS + CyH$); 3) durch Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak in einer Retorte bis auf 200^0 ($NH_4O, C_2HO_3 = C_2NH + 4HO$).

Die wasserhaltige Blausäure. Die wasserhaltige oder officinelle Blausäure (acid. hydrocyanium) ist eine Auflösung der wasserfreien in Wasser, man stellt sie dar, indem man Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) oder Cyankalium mit wässriger Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsäure zersetzt und überdestillirt. Zur Conservation der wasserhaltigen Blausäure hat man geringe Mengen von Säuren, vorzüglich von Ameisensäure, vorgeschlagen. Die Menge der in einer Flüssigkeit enthaltenen Blausäure bestimmt man durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, Trocknen und Wägen des entstandenen Cyansilbers. 5 Th. Cyansilber entsprechen einem Theil wasserfreier Blausäure. Sowohl als Gas eingeathmet, als sonst in den Körper gebracht, wirkt Blausäure als das tödtlichste Gift und bewirkt schon in kleinen Mengen Kopfweh und Lähmung. Als Gegenmittel wird verdünntes Ammoniak innerlich und äußerlich empfohlen.

Cyanmetalle. Nur Kalium und Natrium vereinigen sich direct mit dem Cyan zu Cyanmetallen; die übrigen dieser Verbindungen entstehen 1) durch doppelte Wahlverwandtschaft oder 2) indem man Metalloxyde mit Cyanwasserstoffsäure zusammenbringt ($RO + CyH = RCy + HO$). Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien sind eben so giftig als die Blausäure, werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, leicht zersetzt, und ertragen eine hohe Temperatur, ohne verändert zu werden. Die Cyanverbindungen

der schweren Metalle, wie Cyaneisen, zersetzen sich in der Hitze in Kohlenstoffmetall und in Stickstoff, die Cyanverbindungen der edlen Metalle endlich zerfallen beim Erhitzen entweder in Cyan und Metall (Cyanquecksilber) oder in Paracyanmetall und Metacyan (Cyansilber).

Man unterscheidet Cyanüre und Cyanide. Die Cyan- Doppelcyanüre. metalle haben die Eigenschaft, sich unter einander zu verbinden und Doppelcyanüre zu bilden, die man nach Berzelius entweder als wirkliche Salze, oder nach Gay-Lussac und Liebig als Verbindungen eigenthümlicher aus Cyan und Metall bestehender Radikale, betrachten kann.

Das Cyankalium KCy krystallisirt in weißen Wür- Die wichtigeren Cyanmetalle und Doppelcyanüre. Cyankalium. feln, ist von alkalischem, bittermandelartigem Geschmack und kann bei Abschluß der Luft ohne Veränderung geschmolzen werden. Bei Zutritt der Luft geht es im geschmolzenen Zustande in cyansaures Kali über. Wegen der Eigenschaft beider Bestandtheile des Cyankalium, Sauerstoff aufzunehmen, ist Cyankalium eines der stärksten Reductionsmittel. Es löst die unlöslichen Cyanmetalle auf und bildet mit denselben Doppelcyanüre. — Man erhält das Cyankalium aus dem Blutlaugensalz, indem man diese Verbindung zuerst durch Trocknen vom Krystallwasser befreit und dann in einem Porcellantiegel schmilzt, so lange noch Stickstoffgas entweicht, und das geschmolzene Cyankalium vom unlöslichen Kohlenstoffeisen abgießt:

$$\underbrace{(2K\,Cy + Fe\,Cy)}_{\text{Blutlaugensalz}} = \underbrace{2K\,Cy}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{Fe\,C_2}_{\text{Kohlenstoffeisen}} + N$$

Blutlaugensalz, Cyankalium, Kohlenstoffeisen.

Nach Liebig schmilzt man Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali zusammen

$$\underbrace{2(2KCy + FeCy)}_{\text{Blutlaugensalz}} + \underbrace{2KO, CO_2}_{\text{kohlens. Kali}} = \underbrace{5KCy}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{KO, CyO}_{\text{cyans. Kali}} + 2FeO + 2CO.$$

Blutlaugensalz, kohlens. Kali, Cyankalium, cyans. Kali.

Man benutzt in der analytischen Chemie das Cyankalium

als Reductionsmittel, sowie zur Trennung des Nickels vom Kobalt und des Palladiums von den andern Nichtmetallen.

Cyanquecksilber.

Das Cyanquecksilber HgCy krystallisirt in rechtwinkligen, vierseitigen, wasserfreien Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und in der Hitze in Cyan und Quecksilber zerfallen. Nach dem Palladium hat das Quecksilber die größte Verwandtschaft zum Cyan. Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Jodkalium, chromsaurem und ameisensaurem Kali zu krystallinischen Verbindungen. Man erhält das Cyanquecksilber, indem man Berlinerblau mit Quecksilberoxyd kocht und die Lösung filtrirt; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Cyanquecksilber ab.

Cyansilber.

Das Cyansilber AgCy entsteht, wenn zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Blausäure oder Cyankalium gesetzt wird, als weißer, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Blausäure, von siedender Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt wird. Eine Auflösung des Cyansilbers in Cyankalium dient zur Versilberung auf galvanischem Wege, eben so wie eine Auflösung von Goldpulver in Cyankalium zum Vergolden.

Cyaneisen, das Cyanür und Cyanid.

Das Eisencyanür FeCy, sowie das Eisencyanid Fe_2Cy_3 sind beide noch nicht für sich dargestellt worden, sondern nur in ihren Verbindungen als Doppelcyanüre bekannt; ersteres soll sich bilden, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoff digerirt, oder Blutlaugensalzlösung mittelst Salzsäure fällt. Es soll ein weißes, krystallinisches Pulver darstellen, das sich an der Luft blau färbt.

Die wichtigsten Verbindungen des Eisencyanürs sind die mit Cyankalium, gelbes Blutlaugensalz, und mit Eisencyanid Berlinerblau.

Gelbes Blutlaugensalz.

Das gelbe Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium 2FeCy + KCy + 3HO krystallisirt in wachsarti-

gen, gelben, quadratischen Tafeln. Es löst sich in 8 Th. Wasser und ist unlöslich in Alkohol. Es schmilzt bei gelinder Wärme und verliert sein Krystallwasser; in der Hitze wird es in Kohlenstoffeisen, Cyankalium und Stickstoff zersetzt. Wenn man zur Auflösung des Blutlaugensalzes ein Metalloxydsalz setzt, so nimmt das Kalium den Sauerstoff und die Säure des zugesetzten Salzes auf, sein Cyan geht an das Metall und die neue Verbindung fällt gewöhnlich mit Eisencyanür verbunden zu Boden; z. B. schwefelsaures Kupferoxyd und Kaliumeisencyanür geben schwefelsaures Kali und Kupfereisencyanür als rothbraunen Niederschlag, denn:

$$2CuO, SO_3 + FeCy, 2KCy = FeCy, CuCy + 2KO, SO_3.$$

Man bedient sich deshalb häufig des Blutlaugensalzes zur Entdeckung gewisser Metalloxyde. — Man stellt das Blutlaugensalz dar, indem man Pottasche in einem eisernen Kessel schmilzt, und in die geschmolzene Masse nach und nach Thierkohle, die durch trockne Destillation von Leder, Klauen, Blut u. s. w. gewonnen wird, und stickstoffhaltig ist, schüttet. Der Stickstoff verbindet sich mit der Kohle bei Gegenwart von Kalium zu Cyan, das sich wiederum mit dem Kalium und dem Eisen verbindet. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und aus der Flüssigkeit durch Abdampfen und Krystallisirenlassen das Kaliumeisencyanür erhalten.

Wenn man die Lösung von Kaliumeisencyanür in eine Lösung von Eisenchlorid oder in die eines Eisenoxydsalzes gießt, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Eisencyanürcyanid, denn: Berlinerblau.

$$\underbrace{3(FeCy, 2KCy)}_{\text{Kaliumeisencyanür,}} + Fe_2Cl_3 = \underbrace{(3FeCy + 2Fe_2Cy_3)}_{\text{Eisencyanür-cyanid.}} + 6ClK$$

Der Niederschlag enthält etwas Kaliumeisencyanür chemisch gebunden und wird **neutrales Berlinerblau** genannt. Setzt man zu einer Eisenoxydullösung Kaliumeisencyanür, so entsteht ein

weißer Niederschlag, der an der Luft allmälig blau wird; er besteht dann aus Eisencyanür-cyanid und Eisenoxyd und heißt dann **basisches Berlinerblau**; nach vollständigem Entfernen der Salze durch Auswaschen ist diese Verbindung in reinem Wasser mit blauer Farbe löslich, aus welcher Lösung sie dann durch Salzsäure und verschiedene Salze, aber nicht durch Alkohol abgeschieden werden kann. — Im Großen stellt man das **Berlinerblau** dar, indem man 4 Th. aufgelöstes Kaliumeisencyanür mit 3 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul mischt, den entstandenen schmutzig blauen Niederschlag, aus neutralem Berlinerblau und weißem Eisencyanür bestehend, mit 2 Th. Salpetersäure, $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure und Wasser kocht, wodurch er schön blau und von Eisenoxyd befreit wird. Reines Berlinerblau ist dunkelblau von kupferartigem Glanze, wird von verdünnten Säuren nicht verändert, und von concentrirter Schwefelsäure weiß gefärbt (Unterschied vom Indig). Durch Sieden mit Wasser und Quecksilberoxyd bildet sich Cyanquecksilberoxyd. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Oxalsäure.

Turnbulls Blau.

Wird eine Lösung von Kaliumeisencyanid mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, deren Quantität jedoch nicht zur Zersetzung des Kaliumeisencyanids hinreicht, so erhält man einen schönen blauen Niederschlag, **Turnbulls Blau** $3\,FeCy + Fe_2Cy_3$, der aber nach Williamson noch chemisch gebundenes Blutlaugensalz enthält.

Grünes Eisencyanür-cyanid.

Wenn man durch eine Lösung von Kaliumeisencyanid lange Zeit Chlorgas leitet, so fällt ein grünes Pulver nieder, das nach Pelouze die Formel $2\,FeCy + Fe_2Cy_3 + 4\,HO$ hat. Bei 180^0 verwandelt sich dieser Körper unter Abgabe von Cyan und Wasser in ein dunkelblaues Pulver.

Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoff.

Die **Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoff** oder die **Ferrocyanwasserstoffsäure** $FeCy + 2\,CyH$ entsteht durch Zersetzen des Bleieisencyanürs (durch Mischen von

Kaliumeisencyanür und essigsaurem Bleioxyd erhalten) vermittelst Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelbleies; diese Säure bildet eine sauerschmeckende, geruchlose Flüssigkeit, welche beim Verdunsten in gelinder Wärme würfelförmige Krystalle absetzt. Bei schnellem Erhitzen oder an der Luft zersetzt sich diese Säure, es entweicht Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür-cyanid bleibt zurück. Mit Basen bildet sie die Ferrocyanüre oder die eisenblausauren Salze*).

Das Eisencyanid verbindet sich mit Cyankalium zu dem rothen Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid oder Ferridcyankalium $Fe_2Cy_3 + 3KCy$. Diese Verbindung krystallisirt in schönen rothen Säulen ohne Wasser, löst sich in 38 Theilen Wasser, giebt mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbulls Blau). Man wendet diese Verbindung als Reagens auf Eisenoxydulsalze an. Dargestellt wird sie, indem man in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes Chlorgas leitet, bis Eisenoxyd nicht mehr gefällt wird und die Lösung zum Krystallisiren abdampft; rothes Blutlaugensalz krystallisirt heraus, während Chlorkalium aufgelöst bleibt. Verbindungen des Eisencyanids. Rothes Blutlaugensalz.

$$\underbrace{2\,(2\,KCy + FeCy)}_{\text{gelbes Blutlaugensalz,}} + Cl = ClK + \underbrace{(Fe_2Cy_3 + 3\,KCy)}_{\text{rothes Blutlaugensalz.}}$$

Die Verbindung des Eisencyanids mit Cyanwasserstoff oder die Ferridcyanwasserstoffsäure $Fe_2Cy_3 + 3CyH$ wird auf ähnliche Weise, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure, aus Bleieisencyanid durch Schwefelsäure, aber nicht durch Schwefelwasserstoff erhalten. Sie liefert beim Abdampfen bräunliche oder rothgelbe Ferridcyanwasserstoffsäuren.

*) Anm. Liebig nimmt in den Verbindungen des Eisens mit dem Cyan die Radikale Ferrocyan = $FeCy_3$ = Cfy und Ferridcyan = 2 Cfy an. Nach dieser Ansicht ist das gelbe Blutlaugensalz Cfy + 2K, das rothe 2Cfy + 3K, das Berliner Blau 3Cfy + Fe_2.

nadelförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht zu einer gelben Flüssigkeit lösen. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Blausäure und in einen grünen Körper von der Zusammensetzung $Fe_2 Cy_3 + 3 HO$. Mit Basen bildet sie die Ferridcyanmetalle.

Schwefelverbindungen des Cyans.

An das Cyan schließen sich vier Körper an, die man als wirklich Radikale betrachtet, ebensogut aber auch als Verbindungen des Cyans mit Schwefel betrachtet werden können; diese vier Körper sind das Rhodan, Xanthan, Rubean und Flavean. Wir erwähnen in der Kürze das wichtigste von diesen Körpern. *)

Rhodan.

Das Rhodan $C_2 NS_2$ ist ein hypothetisches Radikal, das, mit Wasserstoff verbunden, als Rhodanwasserstoffsäure oder Schwefelblausäure (Sulfocyanwasserstoff) im Speichel der Menschen und Schaafe, und in gewissen Pflanzentheilen der Cruciferen vorkommt. Nach Wertheim kann man annehmen, daß das Senföl (siehe Seite 50) eine Verbindung des Rhodans mit Allyl sei. Diese Säure $C_2 NS_2 H$ wird aus dem Rhodankalium $C_2 NS_2 K$ durch Zersetzen mittelst Phosphorsäure und Destillation gewonnen. Das Rhodankalium oder schwefelblausaure Kali erhält man, indem man 46 Th. getrocknetes gelbes Blutlaugensalz, 17 Th. geglühtes kohlensaures Kali und 32 Th. Schwefelblumen mengt, das Gemenge schmilzt und die geschmolzene Masse mit Alkohol auszieht; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz heraus; es ist von kühlendem Geschmack, bewirkt beim Auflösen eine bedeutende Temperaturerniedrigung und hat, ebenso

---

*) Anm. Der leichtern Uebersicht wegen kann man in diesen Körpern ein gemeinsames Radikal, das Schwefelcyan $CyS = Csy$ annehmen, demzufolge ist:

Rhodan $C_2 NS_2 = Csy + S$;
Xanthan $C_2 NS_3 = Csy + 2S$;
Rubean $C_2 HNS_2 = Csy + SH$;
Flavean $C_4 H_2 N_2 S_3 = 2Csy + SH + H$.

wie die Rhodanwasserstoffsäure die Eigenschaft, die geringste Menge eines aufgelösten Eisenoxydsalzes durch eine blutrothe Färbung zu erkennen zu geben. — Der durch die Einwirkung von Chlor auf Rhodankalium entstehende gelbe Körper wurde früher Schwefelcyan genannt und für das Radikal der Rhodanwasserstoffsäure gehalten. Neuere Untersuchungen haben aber gelehrt, daß derselbe die Zusammensetzung $C_8 H_2 N_4 S_8$ (O?) = 4 Csy + 2 SH + (O?) habe.

Das Xanthan $C_2 NS_3$ ist nur in Verbindung mit Wasserstoff als Xanthanwasserstoffsäure oder Ueberschwefelblausäure und in Verbindung mit Metallen bekannt. Diese Säure krystallisirt in schönen, gelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen Nadeln, die sich in geringer Menge in siedendem Wasser, in größerer aber in Alkohol und Aether lösen. Die Xanthanwasserstoffsäure ist nicht flüchtig; bei 140° beginnt ihre Zersetzung unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, die sich im Retortenhalse ansetzt, aber sehr bald wieder in Xanthan- und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Völckel erhielt bei ihrer Zersetzung eine Reihe von acht neuen Körpern. Man erhält diese Säure, indem man eine gesättigte wässrige Lösung von Rhodankalium mit der 6—8fachen Menge Salzsäure mischt; der sich sogleich ausscheidende Brei wird nach und nach gelb, und nach 24 Stunden werden die Nadeln von Xanthanwasserstoffsäure mit Wasser ausgewaschen. Xanthan.

Durch gegenseitige Einwirkung von Cyan und Schwefelwasserstoff entsteht eine krystallisirte gelbe (nach Gay-Lussac), und eine krystallisirte rothe Verbindung (nach Wöhler), welche für die Wasserstoffsäuren zweier verschiedener Radikale des Flaveans $C_2 HNS_2$ und Rubeans $C_4 H_2 N_2 S_3$ gehalten werden. Die verschiedene Färbung dieser Körper ist ihr vorzüglichstes Unterscheidungskennzeichen. Rubean und Flavean.

Wenn man den eben erwähnten gelben Körper, der bei der Einwirkung des Chlors auf Rhodankalium entsteht, in einer Re- Anfang zum Cyan. Mellon.

torte erhitzt, so entweichen neben einer geringen Menge Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und es bleibt ein eigenthümlicher Körper das Mellon (Mellan) $C_6 N_4$ zurück, das als Radikal der vier folgenden Körper betrachtet werden kann *). Nimmt man nur auf das in dem gelben Körper enthaltene Schwefelcyan Rücksicht, so ist der Vorgang bei der Bildung des Mellons folgender:

$$\underbrace{4\,C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyan.}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellon.}} + 2\,CS_2 + S$$

In reinem Zustande erhält man das Mellon durch Destillation des Mellonquecksilbers; es erscheint als hellgelbes, voluminöses, stark abfärbendes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol nicht, wohl aber in Schwefelsäure löst. Aus letzterer Lösung wird es unverändert wieder abgeschieden. Durch Salpetersäure wird es in Cyanylsäure verwandelt (siehe Seite 157). Das Mellon verbindet sich mit Wasserstoff zu Mellanwasserstoffsäure nnd mit Metallen zu den Mellonüren oder Mellonmetallen.

Melam. Das Melam $C_{12} H_{11} H_9$ wird erhalten, indem man Rhodanammonium bis auf 160 erhitzt, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entweichen, während Melam in Gestalt eines weißgrauen, amorphen Pulvers zurückbleibt, denn:

$$\underbrace{8\,(Cy\,S_2,\,NH_4)}_{\text{Rhodanammonium.}} = \underbrace{C_{12}H_{11}H_9}_{\text{Melam.}} + 4\,CS_2 + 5\,NH_3 + 8\,SH$$

Das Melam ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim

*) Anm. Die vier folgenden Körper lassen sich als Verbindungen des Mellons mit Ammoniak und Wasser betrachten; setzen wir Mellon $C_6 N_4 = R$, so sind:

Melam $2R + 3NH_3$;
Melamin $R + 2NH_3$;
Ammelin $R + NH_3 + 2HO$;
Ammelid $2R + NH_3 + 6HO$.

Erhitzen giebt es Ammoniak von sich und es bleibt Mellon zurück. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Kalilösung oder verdünnten Säuren zerfällt es in Melamin und Ammelin.

$$\underbrace{C_{12}N_{11}H_9}_{\text{Melam.}} + 2\,HO = \underbrace{C_6N_6H_6}_{\text{Melamin.}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}}$$

Durch die Einwirkung concentrirter Säuren zerfällt es in Cyansäure und Ammoniak; beim Zusammenschmelzen mit Kali bildet sich Cyansäure ($C_{12}N_{11}H_9 + 6\,KO,HO = 6\,(CyO,\,KO,\,5\,NH_3)$).

Das Melamin $C_6N_6H_6$ entsteht, wenn man Melam mit kohlensaurer Kalilösung kocht, bis eine klare Lösung entsteht, aus der sich das Melamin beim Erkalten in großen, luftbeständigen Krystallen ausscheidet. Es löst sich in Wasser zu einer neutralen, bitter schmeckenden Flüssigkeit; es läßt sich zum größten Theil unverändert sublimiren. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure erwärmt, zerfällt es in Ammoniak und Ammelid oder Ammelin. Das Melamin verhält sich gegen verdünnte Säuren als Base. Melamin.

Das Ammelin $C_6H_5N_5O_2$ entsteht durch die Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Melam oder Melamin; es erscheint als weißes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber in Alkalien löst. Beim Erhitzen wird es zersetzt, mit starken Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Ammelin.

Das Ammelid $C_{12}H_9S_9N_6$ ist das gemeinsame Zersetzungsproduct des Melams, Melamins und Ammelids durch concentrirte Säuren. Es erscheint als weißes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das den Character einer schwachen Base zu haben scheint. Ammelid.

Producte der Einwirkung unorganischer Körper.

Die Producte der Einwirkung unorganischer Körper auf organische Verbindungen sind ungemein verschieden; sie richten sich nach der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen und nach dem Grade der Verwandtschaft der einwirkenden Stoffe. In Bezug auf die Einwirkung gewisser unorganischer Körper erinnern wir an das, was in der Einleitung über Substitution gesagt worden ist. Wir betrachten in diesem Abschnitte von den wichtigeren Zersetzungsprodukten nur die der Alkohole und der Fette, und schließen mit den wichtigeren Producten der Einwirkung der Salpetersäure.

Die Alkohole.

Alkohole. Deren Constitution.

Man kennt bis jetzt sechs Körper, die man zu der Gruppe der Alkohole rechnet, diese Körper sind:

der gewöhnliche Alkohol oder Weingeist $C_4 H_6 O_2$;
der Holzgeist oder Methylalkohol $C_2 H_4 O_2$;
das Kartoffelfuselöl oder der Amylalkohol $C_{10} H_{12} O_2$;
das Aethal oder der Cetylalkohol*) $C_{33} H_{34} O_2$;
das Cerotin oder der Cerotylalkohol $C_{60} H_{62} O_2$;
und das Melissin**) $C_{54} H_{56} O_2$.

Diese Körper haben die Eigenschaften gemein, 1) durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff eine neue Säure unter Abscheidung von 3 Aeq. Wasser zu bilden, 2) durch die Einwirkung gewisser Säuren einen Aether zu erzeugen, der sich in seiner Zusammensetzung von der des Alkohols nur durch ein Aequivalent Wasser unterscheidet, das der Aether weniger enthält, 3) durch Ent-

---

*) Das Aethal ist das nicht verseifbare Fett des Wallraths, s. S. 60.

**) Cerotin und Melissin sind zwei in der neuesten Zeit von Brodie im Wachse entdeckte Körper.

ziehung zweier Aequivalente Wasser einen Kohlenwasserstoff zu bilden, der aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Ueber die Constitution der Alkohole herrschen zwei verschiedene Ansichten; nach der einen nimmt man an, der Alkohol sei als das Hydrat des Aethers, und letzteres wieder als das Oxyd eines Radikals zu betrachten; nach der andern glaubt man, der Kohlenwasserstoff sei das Radikal und betrachtet nach dieser Ansicht den Aether als das erste Hydrat (Monohydrat) und den Alkohol als das zweite Hydrat (Bihydrat) des Kohlenwasserstoffs. Nehmen wir den Weingeist als den Prototypus dieser Gruppe, so bezeichnen wir die erste Theorie mit dem Namen der Aethyl- und die zweite mit dem Namen der Aetherintheorie.

Nach der Aethyltheorie bestehen — Aethyltheorie.

Weingeist $C_4 H_6 O_2$ aus Aethyl $C_4 H_5 + O + HO$;
Holzgeist $C_2 H_4 O_2$ aus Methyl $C_2 H_3 + O + HO$;
Kartoffelfuselöl $C_{10} H_{12} O_2$ aus Amyl $C_{10} H_{11} + O + HO$;
Wallrath $C_{32} H_{34} O_2$ aus Cetyl $C_{32} H_{33} + O + HO$;
und nach der Aetherintheorie aus — Aetherintheorie.

Aetherin $C_4 H_4 + HO + HO$;
Methylen $C_2 H_2 + HO + HO$;
Amylen $C_{10} O_{10} + HO + HO$;
Cetylen $C_{32} O_{32} + HO + HO$;

Nach der Aethyltheorie ist demnach Weingeist = Aethyloxydhydrat, Holzgeist = Methyloxydhydrat; nach der zweiten ist Weingeist = Aetherinbihydrat, Holzgeist = Methylenbihydrat u. s. w. Die erste ist die bei Weitem gebräuchlichere Theorie; sie wird deshalb in Folgendem Berücksichtigung finden.

Einwirkung der Säuren auf den Alkohol.

Der Aether oder das Aethyloxyd $C_4 H_5 O$ ist ein Körper, — Aetherbildung. der sich in allen Verbindungen findet, die durch die Einwirkung

der Säuren auf Alkohol entstehen und mit dem Namen der Aetherarten belegt werden. Der Aether bildet sich nur durch Destillation von Alkohol mit entweder feuerbeständigen oder schwer zu verflüchtigenden Säuren, wie mit Schwefelsäure und Phosphorsäure, oder in Verbindung mit Säuren entweder durch Vermischen oder durch Destilliren derselben mit Alkohol; die im ersteren Falle entstehenden Verbindungen bestehen aus einem Aequivalent Aether und einem Aequivalent der angewendeten Säure und sind als wirkliche Salze, als Aethyloxydsalze (Naphten) zu betrachten; die durch Vermischen der Säure mit Alkohol erhaltenen Verbindungen bestehen aus einem Aequivalent Aether, zwei Aequivalenten Säure und einem Aequivalent Wasser und heißen saure Aethyloxydsalze oder Aethersäuren. Gewisse Säuren können erst unter Mitwirkung von Schwefelsäure, mit Alkohol Aetherarten bilden, wie z. B. Essigsäure und Citronensäure; andere wieder nur unter Vermittelung der Salzsäure, indem man die organische Säure in Alkohol löst und einen Strom von salzsaurem Gas durch die Lösung leitet, wie z. B. Hippursäure. Bringt man Alkohol mit einer Wasserstoffsäure z. B. mit Salzsäure zusammen, so bildet sich eine dem Aethyloxyd analog zusammengesetzte Verbindung, in welchem der Sauerstoff durch ein Aequivalent des Salzbilders ersetzt ist, also z. B. Chloräthyl C_4H_5Cl.

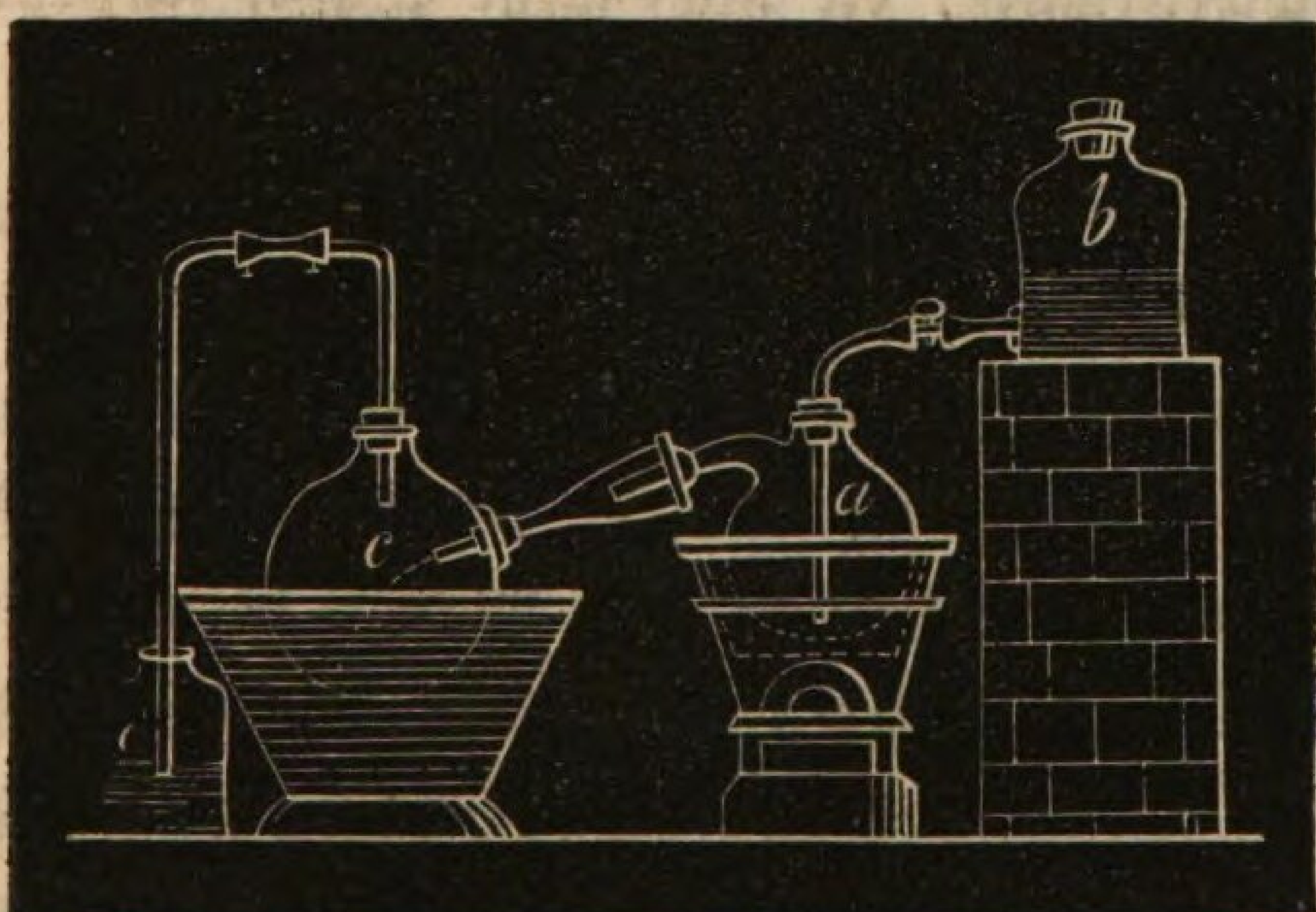
Darstellung des Aethers.

Der Aether bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruche und Geschmacke. Er siedet bei $+ 35^0$, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und bewirkt dadurch bedeutende Temperaturerniedrigung. Sein specifisches Gewicht $= 0{,}715$. Enthält er, wie der gewöhnliche Aether, etwas Wasser, so scheiden sich bei $- 31^0$ kleine, krystallinische Blättchen aus ihm ab; bei $- 44^0$ erstarrt er zu einer weißen, festen Masse. Bei Gegenwart von Sauerstoff wird der Aether leicht entzündet und verbrennt mit heller Flamme zu Wasser

und Kohlensäure. Aetherdampf mit athmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff gemengt explodirt beim Entzünden heftig. Verbrennt der Aether bei nicht hinreichendem Luftzutritt, wie in der Glühlampe, so verwandelt er sich in acetylige Säure. Leitet man Aetherdampf durch eine glühende Röhre, so bilden sich Aldehyd, Leuchtgas und Grubengas. Aether ist mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Ein Gemenge von 1 Theil Aether mit 3 Th. Alkohol bilden Hoffmanns Liquor. Ein Theil Aether löst sich in 9 Theilen Wasser, umgekehrt nehmen 36 Theile Aether einen Theil Wasser auf. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, gewisse Chloride, organische Säuren, Fette, Oele, Harze, Wachs und einige organische Basen. Man benutzt daher den Aether häufig bei der Analyse von Pflanzen und Thierstoffen, um die genannten, in Aether löslichen Körper von den nicht löslichen zu trennen.

Obgleich der Aether sich bei Behandlung des Alkohols mit fast allen Säuren, mit gewissen Chlormetallen u. s. w. bildet, so wendet man doch zur Darstellung von reinem Aether Alkohol und *Eigenschaften des Aethers.*

Figur 23.



Schwefelsäure an und bedienet sich dazu des Figur 23 dargestellten Apparates. Man mengt zu diesem Zwecke 5 Theile Alkohol mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mit einander, und bringt das Gemenge in die tutulirte Retorte a, die damit höchstens

zur Hälfte angefüllt sein darf. Mittelst eines durchbohrten Korkes führt man durch den Tubulus der Retorte eine gebogene Glasröhre, die mit dem Hahn eines Behälters b, der mit Alkohol angefüllt ist, in Verbindung steht. Nachdem die Retorte in eine passende Feuerung gestellt und eine Vorlage c, durch deren Tubulus eine gebogene Glasröhre in ein Gefäß mit Wasser d führt, vorgelegt worden ist, bringt man durch allmälig verstärktes Feuer den Inhalt der Retorte ins Sieden und läßt in dem Verhältnisse, als in die Vorlage Aether und Wasser übergeht, Alkohol aus dem Behälter b in die Retorte nachfließen, bis ungefähr 40 Theile Alkohol übergeflossen sind. Das aus Wasser und Aether bestehende Destillat wird mit Kalkmilch geschüttelt und zuerst über Kalk und dann über Chlorcalium rectificirt.

Theorie der Aetherbildung.

Früher nahm man an, daß der Aether sich aus dem Alkohol dadurch bilde, daß die Schwefelsäure dem Alkohol ein Aequivalent Wasser entzöge, denn

$$C_4 H_6 O_2 - H O = C_4 H_5 O.$$

Diese Erklärung war aber keineswegs genügend, da selbst verdünnte Schwefelsäure, die nicht mehr Wasser entziehend wirkt, Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, außerdem sich aber auch noch mancherlei Nebenproducte bildeten. Der Vorgang bei der Aetherbildung ist aber folgender. Wenn man concentrirte Schwefelsäure ($2 S O_3, H O$) mit Alkohol ($C_4 H_5 O, H O$) mischt, so bildet sich unter Abscheidung von 2 Aequivalenten Hydratwasser saures schwefelsaures Aethyloxyd und Wasser, denn:

1 Aeq. Alkohol $C_4 H_5 O, H O$	=	1 Aeq. saures schwefels. Aethyloxyd $C_4 H_5 O, SO_3 + HO, SO_3$
2 Aeq. Schwefelsäure $2 SO_3, HO$		2 Aeq. Wasser $2 H O$.

Dieses saure schwefelsaure Aethyloxyd ist dem saurem schwefelsaurem Kali analog zusammengesetzt, verhält sich aber gegen Basen als Säure und wird deßhalb Aetherschwefelsäure genannt. Diese Aetherschwefelsäure hat nun die Eigenschaft, bei

einer Temperatur von 140° in Aether, Schwefelsäure und Wasser zu zerfallen; Aether und ein Theil des bei der Bildung der Aetherschwefelsäure ausgeschiedenen Wassers geht über, während wasserhaltige Schwefelsäure zurückbleibt. Diese letztere Säure ist noch fähig, mit einer großen Alkoholmenge Aetherschwefelsäure zu bilden, die sich wieder beim Erhitzen zersetzt, bis endlich die in der Retorte zurückbleibende Schwefelsäure so verdünnt ist, daß die darin noch enthaltene Aetherschwefelsäure beim Zersetzen keinen Aether, sondern Alkohol giebt.

Der **Aether** verhält sich gegen Säuren als Base und erzeugt mit denselben die **neutralen Aethyloxydsalze** (Naphten) und die **sauren** (Aethersäuren). Unter den Naphten sind besonders hervorzuheben: das **essigsaure Aethyloxyd**, das **salpetersaure, ameisen-, oxal-** und **kohlensaure**, an die sich das in der neueren Zeit entdeckte neutrale **schwefelsaure** und **phosphorsaure** Aethyloxyd anschließen. Unter den Aethersäuren sind die wichtigern: die **Aetherschwefelsäure**, die **Aetherphosphorsäure** und die **Xanthogensäure**. Verbindungen des Aethers mit Säuren.

Das **essigsaure Aethyloxyd** oder der **Essigäther** $C_4H_5O + C_4H_3O_3$ (Aether aceticus) ist eine farblose neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, höchst angenehmem Geruche, deren Siedepunkt bei 74° liegt, sich in 8 Theilen Wasser löst und mit Alkohol in jedem Verhältniß gemischt werden kann. Man stellt diese Verbindung am zweckmäßigsten dar, indem man Essigsäure und Aether im statu nascenti zusammentreten läßt, wie es bei der Destillation von einem essigsauren Salze, (wie z. B. essigsaurem Natron) mit Alkohol und Schwefelsäure geschieht. Essigsaures Aethyloxyd.

Das **salpetrigsaure Aethyloxyd** oder der **Salpeteräther** $C_4H_5O + NO_3$ ist eine blaßgelbe Flüssigkeit von angenehmem Aepfelgeruch und süßlich brennendem Geschmacke. Sie ist sehr flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatnr, löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen Salpetrigsaures Aethyloxyd.

mit Alkohol. — Man erhält diese Naphta, indem man auf 8 Th. rauchende Salpetersäure, 4 Th. Wasser, und auf dieses wieder 9 Th. Alkohol mit der Vorsicht gießt, daß sich diese drei Flüssigkeiten nicht mischen. Nach Verlauf von 48—60 Stunden sind nur noch zwei Schichten übrig; die obere ist salpetrigsaures Aethyloxyd. Sie wird durch Schütteln mit Wasser vom Alkohol, und darauf durch Behandeln mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. — Ein Gemenge dieser Naphta mit Alkohol ist der officinelle Spiritus nitri dulcis, der durch Destillation von Alkohol und Salpetersäure erhalten wird; er enthält außer Salpeteräther Aldehyd, das an der Luft sich zu Essigsäure oxydirt, daher seine saure Reaktion.

Ameisensaures Aethyloxyd.

Das ameisensaure Aethyloxyd oder der Ameisenäther $C_4H_5O + C_2HO_3$ ($AeO, \bar{F}$) wird durch Destillation von starker Ameisensäure mit Alkohol gewonnen; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Pfirsichgeruch, die mit Alkohol gemischt in dem Ameisenspiritus (Spirit. formicarum) enthalten ist.

Oxalsaures Aethyloxyd.

Das oxalsaure Aethyloxyd $AeO, \bar{O}$ bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, die sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischt und durch Wasser und Alkalien leicht in Alkohol und Oxalsäure zerlegt wird. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure.

Kohlensaures Aethyloxyd.

Das kohlensaure Aethyloxyd oder der Kohlensäureäther AeO, CO_2 ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmacke, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Diese Verbindung bildet sich, indem man zu Oxaläther so lange Natrium setzt, bis selbst bei erhöhter Temperatur keine Entwickelung von Kohlenoxydgas mehr beobachtet wird. Beim Behandeln der zurückbleibenden Masse mit Wasser scheidet sich der Kohlensäureäther ab.

Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd oder der Schwefelsäureäther AeO, SO_3 ist eine ölartige, farblose, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,120 spec. Gewichte, welche auf Papier Fettflecken macht, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, und nur mit der größten Vorsicht und in einem Strome von Kohlensäure überdestillirt werden kann. Man erhält diese Verbindung durch Zuleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, Schütteln der entstehenden syrupdicken Flüssigkeit mit Aether und Wasser, Abnehmen der oberen Schicht, Schütteln derselben mit Kalkmilch, Waschen mit Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers, abermaliges Waschen der zurückbleibenden Flüssigkeit und Trocknen im luftleeren Raume. Schwefelsaures Aethyloxyd.

Das neutrale phosphorsaure Aethyloxyd ($PO^5 + 3AeO$) wird durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, oder bei der Zersetzung von biätherphosphorsaurem Bleioxyd ($PbO, 2C_4H_5O, PO_5$) durch die Hitze erhalten. Es bildet eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 142° siedet. Phosphorsaures Aethyloxyd.

Die Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure oder das saure schwefelsaure Aethyloxyd $AeO, SO_3 + HO, SO_3$ ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von saurem Geschmack, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, und beim Erhitzen je nach dem Grade ihrer Verdünnung in Aether, Wasser und Schwefelsäure oder Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Man erhält die Aetherschwefelsäure, indem man 2 Th. Alkohol vorsichtig mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mengt, das Gemenge, das aus Aetherschwefelsäure, Schwefelsäure und unverändertem Alkohol besteht, mit Wasser verdünnt und dann vollständig mit kohlensaurem Baryt sättigt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte, ätherschwefelsaurem Baryt in Lösung enthaltende Flüssigkeit wird genau mit verdünnter Schwe- Die Aethersäure. Aetherschwefelsäure.

felsäure zersetzt und die filtrirte verdünnte Lösung von Aetherschwefelsäure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis sie ein spec. Gewicht von 1,319 angenommen hat. — Die Aetherschwefelsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen; dabei nimmt die Base die Stelle des Wassers ein. Die allgemeine Formel dieser Salze ist:

$$(Ae\,O, S\,O_3), S\,O_3 + R\,O,$$

die man betrachten kann als wirkliches ätherschwefelsaures Salz, oder als ein Doppelsalz, bestehend aus schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurer Base. Sie sind in Wasser löslich; durch längeres Kochen ihrer Lösungen werden sie in Alkohol und zweifach schwefelsaures Salz zerlegt. Die meisten krystallisiren mit 2 Aequivalenten Wasser. Die Aetherschwefelsäure ist mit Alkohol gemischt in dem Elixir. acidum Halleri der Pharmaceuten enthalten.

Aetherphosphorsäure.

Die Aetherphosphorsäure oder das saure phosphorsaure Aethyloxyd $Ae\,O, 2HO + P\,O_5$ bildet sich durch die Einwirkung der concentrirten Phosphorsäure auf absolutem Alkohol, und wird aus dem Barytsalze durch Zersetzen mit Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalze durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Sie erscheint entweder als syrupdicke Flüssigkeit oder in Gestalt kleiner, glänzender Krystalle; sie ist weit beständiger als die Aetherschwefelsäure und zerfällt beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung weit schwieriger in Alkohol und Phosphorsäure. — Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol bildet sich außer der Aetherphosphorsäure noch Biätherphosphorsäure $HO, 2AeO, PO_5$ und das oben angeführte neutrale phosphorsaure Aethyloxyd $P\,O_5 + 3\,Ae\,O$.

Xanthogensäure.

Die Xanthogensäure, Aetherschwefelkohlenstoffsäure oder Aethyloxydsulfocarbonsäure ist der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt, die beiden Aequivalente Schwefelsäure

die letzteren sind in der Xanthogensäure durch Schwefelkohlenstoff vertreten, daher

$$Ae\,O,\ C\,S_2 + H\,O,\ C\,S_2.$$

Sie erscheint als farblose, ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und sehr übelriechend ist, sauer abstringirend und bitter schmeckt, anfangs Lakmuspapier röthet und darauf bleicht. Bei einer Temperatur von 24⁰ zerlegt sie sich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Man stellt diese Säure dar, indem man 1 Th. Kali in 6 Th. absolutem Alkohol auflöst und nach und nach Schwefelalkohol hinzutröpfelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Bei 0⁰ krystallisirt aus dieser Flüssigkeit das xanthogensaure Kali in Gestalt gelblicher Nadeln heraus, aus deren Lösung man durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure die freie Säure als ölartige Flüssigkeit ausfällt, die durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Das Kupfersalz der Xanthogensäure erscheint in schönen gelben Flocken, daher der Name dieser Säure. Bei der trocknen Destillation der xanthogensauren Salze erhält man Mercaptan $C_4\,H_6\,S_2$, Xanthil $C_4\,H_5\,O_3$, Xanthurin $C_4\,H_5\,OS + C_4\,H_3\,O_3$ und Xanthinas $C_2\,H\,S_2\,O_2$.

Es wurde schon angeführt, daß bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Aether Wasser ausgeschieden werde, und sich eine Verbindung von Aethyl mit dem Halogen bilde. Wir erwähnen von diesen Verbindungen das Chloräthyl, das Schwefeläthyl und dessen Verbindung mit Schwefelwasserstoff das Mercaptan. Treten die Halogene aber ohne Mitwirkung des Wassers auf, so wird der Wasserstoff des Aethers äquivalentenweise substituirt, so daß sich z. B. aus Aethyloxyd $C_4\,H_5\,O$ durch die Einwirkung des Chlors nach und nach die Körper $C_4\,H_4\,Cl\,O$, $C_4\,H_3\,Cl_2\,O$ und $C_4\,Cl_5\,O$ bilden. Verbindungen des Aethyls mit den Halogenen.

Das Chloräthyl oder der leichte Salzäther $Ae\,Cl$ ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, etwas knoblauchartigem Geruche, die schon bei + 14⁰ siedet und daher Chloräthyl.

bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Das Chloräthyl löst sich in 24 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; angezündet brennt der Dampf mit grün-umgränzter Flamme. Durch ätzende Alkalien wird es in Alkohol und Chlormetall zerlegt. Man stellt es dar, indem man Alkohol durch Salzsäuregas sättigt und die Lösung im Wasserbade destillirt. Durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz erhält man einen ölartigen Körper, den sogenannten schweren Salzäther, der von wechselnder Zusammensetzung ist und wahrscheinlich wesentlich aus Chloräthyl und Chlorkohlenstoff besteht. Mit Alkohol gemischt, bildet er den Spiritus muriatico-aethereus der Officinen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entstehen Körper, die genau so zusammengesetzt wie das Chloräthyl selbst sind, nur daß das Chlor stufenweise an die Stelle des Wasserstoffs getreten ist, nämlich $C_4 H_4 Cl_2$, $C_4 H_3 Cl_3$, $C_4 H_2 Cl_4$, $C_4 H Cl_5$, $Cl_4 Cl_6$.

Schwefeläthyl. Das Einfach-Schwefeläthyl oder Aethylsulfuret $C_4 H_4 S$ oder Ae S wird durch gegenseitige Zerlegung von Schwefelkalium mit Chloräthyl erhalten; man löst Schwefelkalium in Alkohol und leitet in die Lösung Chloräthyldampf bis zur Sättigung. Aus dem Destillat wird durch Wasser das Schwefeläthyl als leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Asa foetida ausgeschieden, die sich nur wenig in Wasser löst, sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt, und angezündet mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure brennt. — Das Schwefeläthyl verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu einer gepaarten Säure, der Aethylschwefelwasserstoffsäure, dem Aethylsulfhydrat oder Mercaptan (Mercaptan.) Ae S, SH oder $C_4 H_6 S_2$. Diese interessante Verbindung hat die Zusammensetzung des Alkohols, in welchem die beiden Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Schwefel ersetzt worden sind. Das Mercaptan bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit

von durchdringendem knoblauchartigem Geruche und Geschmacke, löst sich nur wenig in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Ihr spec. Gew. = 0,842; ihr Siedepunkt bei 36°. Mit mehreren Metalloxyden zusammengebracht, wird der Wasserstoff des Mercaptans durch Metall ersetzt, und es scheidet sich Wasser aus (Ae S, SH + RO = Ae S, SR + HO). Die neuentstandene Verbindung ist ein Sulfosalz. Mit Quecksilberoxyd giebt das Mercaptan augenblicklich die Verbindung Ae S, Hg S (daher auch der Name Mercaptan, von mercurium captans); die so entstandene Verbindung bezeichnete der Entdecker Zeise mit dem Namen Mercaptid. Man stellt das Mercaptan dar, indem man Chloräthyldampf durch eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat leitet und destillirt (KS, SH + Ae Cl = Ae S, SH + Cl K), oder ätherschwefelsaures Kali mit Kaliumsulfhydrat destillirt ($KO, SO_3 + Ae O, SO_3) + KS, SH = 2(KO, SO_3) + Ae S, SH$.

Wenn man Aetherschwefelsäure oder ein trocknes ätherschwefelsaures Salz der Destillation unterwirft, so erhält man unter anderen Zersetzungsproducten eine ölartige Flüssigkeit, die sich leicht durch hinzugebrachtes Wasser ausscheidet. Diese Verbindung ist das sogenannte schwere Weinöl oder das ätherschwefelsaure Aetherol $Ae O, SO_3 + C_4H_4, SO_3$, das man auch als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsaurem Aetherin betrachten kann. Das schwere Weinöl ist dickflüssig, von 1,135 spec. Gew. und aromatischem, kühlendem Geschmacke. Im wasserfreien Zustande kann es unzersetzt überdestillirt werden. Dieselbe Verbindung bildet sich in geringer Menge auch bei der Darstellung des ölbildenden Gases, und beim Mischen von Aether oder absolutem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure. Zersetzungsproducte der Aetherschwefelsäure. Schweres Weinöl.

Wenn man das schwere Weinöl mit Wasser zusammenbringt und das Gemenge gelinde erhitzt, so zerlegt sich das schwere Leichtes Weinöl oder Aetherol.

Weinöl, es bildet sich Aetherschwefelsäure, die sich in Wasser löst, während sich auf der Oberfläche eine ölartige leichte Flüssigkeit ausscheidet. Diese Flüssigkeit ist das leichte Weinöl oder Aetheröl $C_4 H_4$. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich in der Kälte eine

Weinölkampher oder Aetherin.

kampherähnliche Substanz, der Weinölkampher oder das Aetherin $C_4 H_4$ ab.

Nicht zu verwechseln mit diesem Aetherin ist derjenige Körper $C_4 H_4$, der von einigen Chemikern als die Basis des Aethers und Alkohols (vergleiche Seite 169) angesehen wird und Aetherin, von andern aber Elayl genannt wird.

Aethion- und Isäthionsäure.

Wenn man Aether oder absoluten Alkohol von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren läßt, so erhält man Weinöl, Aetherschwefelsäure und Aethionsäure, die sich aber zerlegen und Isäthionsäure bilden. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure ist von stark saurem Geschmack und ist zu den stärkeren Säuren zu rechnen. Weder sie noch ihre Salze werden beim Kochen zersetzt. Sie hat die Formel $C_4 H_5 O_2 + S_2 O_5 + HO$ ($= C_4 H_5 O_2 + SO_2, SO_3 + HO$. Wenn sich die Isäthionsäure im Augenblick ihres Freiwerdens mit Schwefelsäure vereinigt, so entsteht die Aethionsäure $C_4 H_5 O + 4 SO_3$; man kennt sie nur in der wässrigen Lösung und in Verbindung mit Basen. Wenn man die wässrige Lösung erwärmt, so zerfällt die Aethionsäure in

1 Aeq. Isäthionsäure und
2 Aeq. Schwefelsäure, denn:

$$C_4 H_5 O + 4 SO_3 = (C_4 H_5 O_2 + S_2 O_5) + 2 SO_3$$

Nach Regnault bildet sich, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure mit Alkohol oder Aether so lange erhitzt wird, als sich noch ölbildendes Gas entwickelt, eine mit der Isäthionsäure isomere Säure, die Althionsäure.

Methyl- und Amylverbindungen.

Wenn Holzgeist (Methyloxydhydrat) oder Kartoffelfuselöl (Amyloxydhydrat) auf gleiche Weise wie der Alkohol behandelt werden, so geben sie den Aethylverbindungen analog zusammengesetzte Körper; so erhält man durch Behandeln des Holzgeistes mit Schwefelsäure Holzätherschwefelsäure $C_2 H_3 O, SO_3 + HO, SO_3$, die beim Erhitzen in Holzäther (Methyloxyd) $C_2 H_3 O$, Wasser und Schwefelsäure zerfällt. Methylverbindungen.

Der Holzäther oder das Methyloxyd $C_2 H_3 O$ ist ein farbloses Gas von brennendem, pfeffermünzähnlichem Geschmack, das bei — 16° noch nicht tropfbar flüssig wird, und sich in $^1/_{37}$ Volumen Wasser löst; in Alkohol und Aether löst es sich in weit größerer Menge als in Wasser auf. Dieser Körper bildet mit den Säuren eine den Aethyloxydverbindungen analoge Reihe von zusammengesetzten Aethern und Aethersäuren. Holzäther.

Die wichtigsten Verbindungen des Holzäthers oder Methyloxydes mit Säuren sind folgende: Verbindungen des Holzäthers.

Schwefelsaures Methyloxyd $C_2 H_3 O, SO_3$. Wenn man 1 Th. Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Destillat, das aus einer ölartigen und einer wässrigen Flüssigkeit besteht. Wird die ölartige mit Wasser geschüttelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, und darauf über Chlorcalium destillirt, so erhält man beim Abdampfen der Lösung eine ölartige, farblose, syrupartige Flüssigkeit von 1,342 spec. Gewichte, die bei + 138° siedet. Von kaltem Wasser wird diese Verbindung langsam, von siedendem schnell in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zersetzt. Das schwefelsaure Methyloxyd kann man zur Darstellung anderer Methyloxydverbindungen benutzen, mit Chlorcalcium erhitzt, giebt es Chlormethyl, mit benzoesaurem Kali benzoesaures Methyloxyd u. s. w. Schwefelsaures Methyloxyd.

Holzätherschwefelsäure.

Holzätherschwefelsäure $C_2H_3O, SO + HO, SO_3$ bildet sich, wenn 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure gemischt, das Gemenge mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das holzätherschwefelsaure Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt wird. Sie krystallisirt in weißen Nadeln und verbindet sich mit allen Basen zu leicht löslichen Salzen.

Salpetersaures Methyloxyd.

Salpetersaures Methyloxyd $C_2H_3O + NO_5$. Wenn man in einer Retorte 5 Th. Holzgeist, 5 Th. salpetersaures Kali und 10 Th. Schwefelsäure mit einander mischt, so geht durch die bei der Mengung entstandne Wärme eine Flüssigkeit über, die durch wiederholtes Destilliren über Bleioxyd und Chlorcalcium gereinigt, ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Liquidum von 1,182 spec. Gew. darstellt; es siedet bei 66°.

Oxalsaures Methyloxyd.

Oxalsaures Methyloxyd $C_2H_3O + C_2O_3$. Man destillirt gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist; aus dem Destillat setzen sich, wenn es der Luft zum Verdunsten ausgesetzt wird, schuppige Krystalle ab. Dieser Aether ist fest, farblos, krystallinisch, schmilzt bei + 51° und siedet bei 161°. In Wasser, Alkohol und Holzgeist ist er löslich. Mit Wasser zerfällt er in Oxalsäure und Holzgeist, mit Ammoniak in Holzgeist und Oxamid; Ammoniakgas darüber geleitet, bildet **Oxamethylen**.

Andere Methylverbindungen.

Unter den übrigen Verbindungen des Methyloxydes ist besonders das **salicylsaure Methyloxyd** zu erwähnen, das sich in dem unter dem Namen Oil of Wintergreen vorkommenden Oel der Gaultheria procumbens (vergleiche Seite 49) vorfindet.

Das Methyl verbindet sich ferner mit dem Chlor, Jod, Brom, Fluor, Schwefel und Cyan zu Körpern, welche den Aethylverbindungen durchaus analog sind. So erhält man zum Beispiel das **Schwefelmethyl-Sulfhydrat** $C_2H_3S + SH$, wenn man Schwefelkaliumsulfhydrat mit schwefelsaurem Methyloxyd der Destillation unterwirft. Diese Verbindung wirkt wie die entsprechende Aethylverbindung, das Mercaptan, auf Quecksilberoxyd ein und

bildet ein Methylmercaptid $C_2H_3S + HgS$, das sich in Alkohol löst und beim Erkalten der heißen, concentrirten Lösung in weißen Blättchen ausscheidet.

Während den Aethyl- und Amylverbindungen hypothetische Radikale zu Grunde liegen, ist es gelungen, das Radikal der Methylverbindungen, das Methyl, isolirt darzustellen. Wenn man nämlich nach Frankland und Kolbe Cyanäthyl mit Kalium behandelt, so entwickelt sich ein ätherisch riechendes Gas von der Zusammensetzung des Methyls C_2H_3, während ein zäher, gelblicher Körper zurückbleibt, aus welchem durch Behandeln mit Wasser eine organische Base, das Kyanäthin abgeschieden wird. Methyl.

Der Fuseläther oder das Amyloxyd $C_{10}H_{11}O$. Wenn man nach Balard eine alkoholische Kalilösung mit Chloramyl bei gelinder Wärme unter einem gewissen Drucke behandelt, so erhält man bei der Destillation zuerst Alkohol, und dann bei höherer Temperatur das Amyloxyd als eine Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die bei 111° siedet. Die Verbindungen des Amyloxydes mit Säuren sind denen der vorhergegangenen Körpern gleich. Fuseläther.

Nicht zu verwechseln mit dem Amyloxyd ist das Amylen $C_{10}H_{10}$, das man als farblose, ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und Geschmack erhält, wenn man Kartoffelfuselöl (Amyloxydhydrat) wiederholt über wasserfreier Phosphorsäure destillirt ($C_{10}H_{12}O_2 + 2PO_5 = C_{10}H_{10} + 2PO_5, HO$). Amylen.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkohol.

Wenn Sauerstoff auf die Alkohole einwirkt, so werden nach und nach 4 Aequivalente Sauerstoff aufgenommen, und es bildet sich unter Abscheidung von 3 Aequivalenten Wasser eine Säure, so entsteht aus Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkohol.

dem Holzgeist	Ameisensäure
$C_2 H_4 O_2 + 4 O = C_2 H O_3 + 3HO$;	
dem Alkohol	Essigsäure
$C_4 H_6 O_2 + 4 O = C_4 H_3 O_3 + 3HO$;	
dem Kartoffelfuselöl	Valeriansäure
$C_{10} H_{12} O_2 + 4 O = C_{10} H_9 O_3 + 3HO$;	
dem Cetylalkohol	Aethalsäure
$C_{32} H_{34} O_2 + 4 O = C_{32} H_{31} O_3 + 3HO$ u. s. w.	

Wie oben schon Seite 70 erwähnt wurde, bilden sich diese Säuren nicht direct aus dem Alkohol, sondern letzterer oxydirt sich erst zu Aldehyd, dieses dann zu einer Säure, die ein Aequivalent weniger Sauerstoff als das Endproduct enthält, aus welcher sich erst durch Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff die letzte Säure bildet. Die Oxydationsstufen des Alkohols werden nur hier als am genauesten bekannt, angeführt werden.

Aldehyd. Das Aldehyd (von Alkohol dehydrogenatus) oder das Acetyloxydhydrat $C_4 H_4 O_2 = C_4 H_3 O, HO$ erscheint im reinen Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, der in größerer Menge Brustkrampf bewirkt; sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, aus der Lösung in ersterem läßt sie sich leicht durch Chlorcalcium abscheiden. Sein spec. Gewicht = 0,790 bei 18°; es siedet bei 21°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Das Aldehyd hat das Bestreben sich höher zu oxydiren; die Oxydation geschieht an der atmosphärischen Luft, beim Behandeln mit Chlorwasser, mit verdünnter Salpetersäure u. s. w. Mit Silberoxyd und etwas Wasser erwärmt, reducirt das Aldehyd das Silberoxyd und es scheidet sich metallisches Silber aus, das die Wände des Gefäßes spiegelartig überzieht. Diese Reaktion ist ein characteristisches Kennzeichen für jedes Aldehyd. Das Aldehyd der Essigsäure wird durch das Silberoxyd zu acety-

liger Säure oxydirt ($C_4H_4O_2 + 2AgO = C_4H_3O_2,AgO + Ag + HO$). — Man stellt das Aldehyd dar, indem man 3 Th. Mangansuperoxyd, 2 Th. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, das Destillat in wasserfreiem Aether löst und durch die Lösung trocknes Ammoniakgas leitet. Es fallen bald durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak C_4H_3O, NH_4O zu Boden, aus denen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Aldehyd abgeschieden wird, — Das Aldehyd setzt sich mit der Zeit in zwei Körper um, der eine derselben besteht, aus bei gewöhnlicher Temperatur festen Krystallen, die bei 120° ohne zu schmelzen sublimiren, sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; Liebig nannte diese Verbindung Metaldehyd. Der andere Körper besteht aus leicht schmelzbaren Krystallen, die sich wie Aldehyd verhalten, mit Ammoniak aber kein Aldehyd-Ammoniak geben; man bezeichnet diese Verbindung mit dem Namen Elaldehyd $C_{12}H_{12}O_6$. Durch die Einwirkung von Alkalien auf Aldehyd bildet sich ein orangegelbes Pulver, das Aldehydharz, das sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst.

Metaldehyd.

Elaldehyd.

Das sogenannte Acetal oder der Sauerstoffäther wurde früher für eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxyd gehalten, neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß dieser Körper basisch essigsaures Aethyloxyd $3AeO + C_4H_3O_3$ ist.

Aldehyd-Ammoniak.

Das Aldehyd-Ammoniak C_4H_3O, NH_4O ist die interessante Verbindung, deren Darstellungsweise so eben bei dem Aldehyd angeführt worden ist. Diese Krystalle sind von starkem Lichtbrechungsvermögen, hart wie Rohrzucker, leicht pulverisirbar und von eigenthümlich terpentinähnlichem Ammoniakgeruch. Sie sind flüchtig, leicht entzündlich, schmelzen bei 70—80° und lassen sich bei 100° unzersetzt überdestilliren. Sie lösen sich in Wasser in jedem Verhältniß, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether.

Redtenbacher machte es wahrscheinlich, daß das Taurin Aldehyd-Ammoniak enthalte. Außerdem wurden vermittelst dieser Verbindung in der neuesten Zeit drei neue Basen, nämlich das Thialdin, Selenaldin und Carbothialdin dargestellt.

Thialdin. Das Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$ wird erhalten, indem man durch eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in 12—15 Th. Wasser, zu der man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet; nach einiger Zeit scheiden sich große, durchsichtige, farblose, glänzende Krystalle von Thialdin aus, die eigenthümlich aromatisch riechen, bei 43^0 schmelzen und bei 42^0 zu einer krystallinischen Masse erstarren; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es reagirt nicht alkalisch. Seine Bildung aus dem Aldehyd läßt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{3NH_4O,\ C_4H_3O}_{\text{Aldehyd-Ammoniak,}} + SH = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin.}} + 6HO + 2NH_4S.$$

Mit Säuren bildet das Thialdin leicht krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert es Chinolin.

Selenaldin. Das Selenaldin wird durch Hindurchleiten von Selenwasserstoff durch eine wässrige Lösung von Aldehyd-Ammoniak erhalten. Es bildet Krystalle, die mit dem Thialdin isomorph sind. Es ist im höchsten Grade unbeständig.

Carbothialdin. Wenn man, nach Liebig und Redtenbacher zu einer alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak Schwefelkohlenstoff setzt, so scheiden sich nach einigen Minuten weiße, glänzende Krystalle von Carbothialdin $C_5H_5NS_2$ aus, die in Wasser und kaltem Aether unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Thialdin in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_4H_7NO_3 + CS_2 - H_2O_2 = C_5H_5NS_2$$

Die acetylige Säure, Aldehyd-, Aether- oder Lampensäure $C_4H_3O_2 + HO$ entsteht neben Essigsäure bei der unvollkommenen Verbrennung des Alkohols und bei der Behandlung des Aldehydes mit Silberoxyd. Im reinen Zustande ist sie nicht bekannt. Sie hat das Bestreben durch Sauerstoffaufnahme in die Essigsäure oder Acetylsäure überzugehen. Acetylige Säure.

Einwirkung der Alkalien auf die Fette.

Es ist schon Seite 57 angegeben worden, daß alle Fettarten als Salze betrachtet werden, bestehend aus eigenthümlichen Säuren und einer allen gemeinsamen Base, dem Lipyloxyd. Durch die Einwirkung starker unorganischer Basen und besonders der Alkalien, wird das Fett zersetzt, indem sich die Säure mit der zugesetzten Base verbindet, das Lipyloxyd scheidet sich unter Wasseraufnahme aus und verwandelt sich in Glycerin. Das neuentstandene Salz nennt man Seife und den Proceß, durch welchen dieselbe entsteht, den Verseifungsprozeß. Man unterscheidet in Wasser lösliche und darin unlösliche Seifen, die ersteren sind Verbindungen von Fettsäuren mit den Alkalien, die letzteren Verbindungen dieser Säuren mit alkalischen Erden oder unlöslichen Metalloxyden, wie z. B. die Kalkseife und das Bleipflaster der Pharmaceuten. Die unter dem Namen Seife als Reinigungsmittel angewendete Substanz ist entweder fest (Oelseife, Natronseife) oder sie ist von Salbenconsistenz (Schmierseife, grüne Seife, Kaliseife). Die feste enthält stets Natron, die weiche Kali. Die Fabrikation der bei uns gebräuchlichen Hausseife besteht darin, daß man Salz mit Kalilauge (Seifensiederlauge) bis zu einem gewissen Grade einkocht und die entstandene flüssige Kaliseife mit Chlornatrium zersetzt, es bildet sich harte Natronseife, während sich Chlorkalium ausscheidet. Ueber das Nähere der Seifensiederei verweise ich auf den technologischen Theil dieses Werkchens. Die

Einwirkung der Alkalien auf die Fette.

Seife.

Anwendung der Seife ist bekannt; die Art der Wirkung als Reinigungsmittel beruht darauf, daß die Seife, als einfach fettsaures Alkalisalz sich in ein doppelt fettsaures und freies Alkali verwandelt, das letztere dient als Auflösungsmittel der anhängenden, fremdartigen Stoffe. Eine verdünnte Lösung von Seife in Alkohol ist unter dem Namen Seifenspiritus, eine siedende concentrirte Lösung, die beim Erkalten eine Gallerte bildet, unter dem Namen Opodeldok bekannt.

Die fetten Säuren.

Die bei der Verseifung abgeschiedenen fetten Säuren sind entweder flüchtig oder nicht flüchtig. Kommen beide in ein und derselben Substanz zugleich vor, so lassen sich die ersteren von den letzteren durch Destillation mit Wasser trennen. Die verbreitetsten der fetten Säuren sind die Stearin-, Margarin- und Oleïn- oder Oelsäure. Der bei weitem größte Theil aller Thier- und Pflanzenfette besteht wesentlich aus diesen drei Säuren in veränderlichen Verhältnissen, durch welche die Consistenz derselben bedingt wird. Daß die in den trocknenden Oelen enthaltene Oelsäure eine andere, als die in den nicht trocknenden Oelen und dem Talg vorkommende ist, wurde schon angeführt. Die flüchtigen, fetten Säuren kommen zum Theil schon in verschiedenen Fettarten fertig gebildet vor, theils aber bilden sie sich auch erst während der Verseifung und sind die Ursache des eigenthümlichen Geruches mancher Fette. Die meisten derselben kann man künstlich durch Oxydation der Fette und gewisser ätherischer Oele erzeugen. Die Zusammsetzung der Hydrate vieler flüchtiger und nicht flüchtiger Fettsäuren zeigt, daß zwischen ihnen ein Zusammenhang stattfindet. Eine große Anzahl der Hydrate der fetten Säuren sind nach der Formel 2 Cn Hn + 4 O (im wasserfreien Zustande nach der Formel 2 Cn Hn — H + 3 O) zusammengesetzt. Die Reihe dieser sogen. homologen Körper beginnt mit drei Säuren, von denen nur die dritte in gewisser Beziehung zu den fetten Säuren zu rechnen ist, diese drei Säuren

sind die schon erwähnte Ameisensäure, die Essigsäure und die Metacetonsäure. Folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten Glieder dieser Reihe:

Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$ *);
Essigsäure $C_4 H_4 O_4$;
Metacetonsäure $C_6 H_6 O_4$;
Buttersäure $C_8 H_8 O_4$;
Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4$;
Capronsäure $C_{12} H_{12} O_4$;
Oenanthylsäure $C_{14} H_{14} O_4$;
Caprylsäure $C_{16} H_{16} O_4$;
Pelargonsäure $C_{18} H_{18} O_4$;
Caprinsäure $C_{20} H_{20} O_4$;
Ricinusstearinsäure $C_{22} H_{22} O_4$;
Laurostearinsäure $C_{24} H_{24} O_4$;
Cocinsäure $C_{26} H_{26} O_4$;
Myristinsäure $C_{28} H_{28} O_4$;
Bensäure $C_{30} H_{30} O_4$;

---

*) Anm. Nach Kolbe sind diese Säuren gepaarte Verbindungen, bestehend aus Wasser, Oxalsäure und einem Kohlenwasserstoff, der nach der Formel $nCH + H$ zusammengesetzt ist. Diese Ansicht ist mehr als bloße Theorie, da Kolbe nicht nur bei einzelnen Säuren dieser Gruppe den Kohlenwasserstoff isolirt darstellte, sondern auch durch Behandeln der Cyanverbindungen dieser Radicale die Säuren künstlich darstellte, so die Essigsäure, Metacetonsäure und Valeriansäure. Nach der Ansicht Kolbe's sind diese Säuren folgendermaßen zusammengesetzt, wenn wir die Ameisensäure $HO + H . C_2 O_3$ als Ausgangspunkt betrachten:

Essigsäure $HO + C_2 H_3 . C_2 O_3$;
Metacetonsäure $HO + C_4 H_5 . C_2 O_3$;
Buttersäure $HO + C_6 H_7 . C_2 O_3$;
Valeriansäure $HO + C_8 H_9 . C_2 O_3$;
Capronsäure $HO + C_{10} H_{11} . C_2 O_3$;
Margarinsäure u. s. w. $HO + C_{32} H_{33} . C_2 O_3$.

Aethalsäure $C_{32}\ H_{32}\ O_4$;
Margarinsäure $C_{34}\ H_{34}\ O_4$;
Ceratinsäure $C_{54}\ H_{54}\ O_4$.

Stearinsäure. Die Stearinsäure hat die Formel $C_{68}\ H_{66}\ O_5 + 2\ HO$ und die Oelsäure $C_{44}\ H_{40}\ O_4 + HO$. Es folgen nun die wichtigsten der nicht flüchtigen und flüchtigen fetten Säuren.

Die Stearinsäure $C_{68}\ H_{66}\ O_5$ findet sich hauptsächlich mit Lipyloxyd verbunden in dem Talg. Sie erscheint in reinem Zustande als geruch- und geschmacklose Masse, die bei 70—75° schmilzt und bei 70° zu glänzenden weißen Nadeln erstarrt. Sie löst sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniß aber in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Ihr spec. Gewicht = 1,01. — Man erhält sie aus dem Schöpsentalg, indem man 4 Theile desselben, 1 Theil Kalihydrat und 4 Theile Wasser mit einander kocht. Die erhaltene Seife wird in 6 Th. warmem Wasser gelöst und zu der Lösung 45 Th. kaltes Wasser gesetzt. Es scheidet sich saures, stearinsaures Kali aus. Das ausgeschiedene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem margarin- und ölsauren Salze gereinigt und darauf durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird in heißem Alkohol gelöst; aus der Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in reiner Gestalt aus. — Bei der Destillation zerfällt die Stearinsäure in Margarinsäure, Margaron, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasserstoff; durch concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure geht sie in Margarinsäure über.

Margarinsäure. Die Margarinsäure, $C_{34}\ H_{33}\ O_3 + HO$ findet sich im Schweineschmalz, Menschenfett, Baumöl, in der Butter u. s. w.; sie kommt ferner im Getreidefuselöl vor, und bildet sich aus der Stearinsäure und bei der Destillation des Wachses. Sie ist weiß, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 60° und erscheint nach dem Erkalten krystallinisch. Sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber

in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Die Lösungen röthen Lakmus. Man stellt die Margarinsäure durch Verseifen von Menschenfett mit Kali, Lösen der Seife in Wasser und Fällen mit essigsaurem Bleioxyd dar. Der aus öl- und margarinsaurem Bleioxyd bestehende Niederschlag wird mit Aether behandelt, wodurch das ölsaure Bleioxyd gelöst wird. Das ungelöst zurückgebliebene margarinsaure Bleisalz wird durch Salzsäure zersetzt und die Margarinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Die Margarinsäure läßt sich zum größten Theile unzersetzt überdestilliren; durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zersetzt sie sich in Korksäure, Bernsteinsäure und Wasser. — Wenn Margarinsäure im Augenblick des Freiwerdens mit wasserfreiem Ammoniak in Berührung kommt, so bildet sich ein krystallinischer Körper das Margaramid $NH_2 + C_{34} H_{33} O_2$.

Oelsäure.

Die Oelsäure $C_{44} H_{40} O_4$, HO findet sich fast in allen in der Natur vorkommenden Fetten, besonders aber in den Oelen. Je nach den verschiedenen Fettarten ist auch die darin enthaltene Oelsäure verschieden, und man unterscheidet

die Oelsäure des Baumöls und wahrscheinlich der meisten fetten Oele von der obigen Formel,

die Oelsäure der Butter $C_{34} H_{30} O_4$, und

die Oelsäure des Leinöles. $C_{46} H_{38} O_5$.

Die Oelsäure oder Oleinsäure bildet ein farbloses Oel, das bei einigen Graden unter 0 zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist von schwachem Geruch, scharfem Geschmack und saurer Reaktion. Sie löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniß. — Man stellt die Oelsäure dar, indem man die bei der Darstellung der Margarinsäure erhaltene Lösung des ölsauren Bleioxydes mit Wasser und Salzsäure mischt; es scheidet sich das Blei als Chlorblei aus, während die Oelsäure in dem Aether

gelöst bleibt und durch Verdunsten des Letzteren erhalten wird. Zur Reinigung wird sie nochmals verseift und die erhaltene Seife abermals zersetzt. — Bei der Destillation wird die Oelsäure zersetzt, und es bilden sich Fettsäure (acidum sebacicum), Kohlensäure, Capron- und Caprylsäure. Wenn in reine Oelsäure salpetrigsaures Gas geleitet wird, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine feste blättrige Masse, die Elaïnsäure $C_{72} H_{68} O_7$. Durch Salpetersäure, bilden sich aus der Oelsäure, durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung, außer einigen flüchtigen Körpern die fünf weniger flüchtigen Säuren:

Oenanthylige Säure $C_{14} H_{13} O_2$;
Pimelinsäure $C_7 H_6 O_4$;
Adipinsäure $C_6 H_5 O_4$;
Lipinsäure $C_5 H_4 O_4$;
Korksäure $C_8 H_7 O_4$.

Fettsäure.

Die erwähnte Fettsäure, Brenzölsäure (acidum sebabicum) bildet sich bei der Destillation der reinen Oelsäure, sowie aller Oelsäure enthaltender Körper; sie erscheint als weiße, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehende Masse, die bei 127° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt überdestillirt werden kann. Beim Sublimiren verbreitet sie einen stechenden, der Benzoesäure ähnlichen Dampf. Man benutzt ihre Bildung, um die Gegenwart der Oelsäure nachzuweisen.

Weniger wichtige nicht flüchtige fette Säuren.

Von den übrigen nicht flüchtigen fetten Säuren sind noch zu erwähnen: die Cerotinsäure $C_{54} H_{54} O_4$, die sich in Wachs, und die Bogsäure $C_{33} H_{33} O_4$, welche sich in einigen Torfarten Irlands findet, ferner die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$, die in der Muskatbutter vorkommt, die im Ricinusöl vorkommenden vier Säuren, die aus dem Palmöle dargestellte Palmitinsäure $C_{32} H_{32} O_4$ und Palmitonsäure $C_{31} H_{31} O_4$. Durch Behandeln des Ricinusöls mit salpetriger Säure erhält man eine dem Elaidin ähnliche Substanz, das Palmin $C_{37} H_{34} O_6$, das beim

Verseifen mit Kali in Glycerin und **Palminsäure** $C_{34}H_{32}O_5$ zerlegt wird.

Flüchtige Fettsäuren. Buttersäure.

Die **Buttersäure** $C_8 H_7 O_3 + HO$ findet sich mit Lipyloxyd verbunden als Butyrin in der Butter, im Harne, im sauren Schweiße, im Magensafte, im Johannisbrode, und bildet sich bei der Gährung und Fäulniß gewisser stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanzen, wie des Zuckers, der Stärke, des Fibrins und des Caseïns. Vergleiche Buttersäuregährung Seite 134. Das reine Buttersäurehydrat erscheint als wasserhelle, farblose Flüssigkeit von durchdringendem ranzigem Geruch. Sie schmeckt süßlich sauer und erzeugt auf der Zunge einen weißen Fleck. Sie siedet bei 156⁰—164⁰, wird bei —20⁰ noch nicht fest, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und brennt angezündet mit blauer Flamme. Man stellt die Buttersäure theils durch Gährung, theils durch Verseifen des weingeistigen Auszuges der Butter mit Baryt, Trennung des buttersauren Baryts vom caprin-, capryl- und capronsaurem, und Zersetzen des buttersauren Barytes mit Schwefelsäure und darauf folgende Destillation dar. — Wird buttersaurer Kalk destillirt, so zerfällt die Säure in zurückbleibende Kohlensäure und übergehendes **Butyron** ($C_8 H_7 O_3 + CaO = CO_2, CaO + C_7 H_7 O$).

Valeriansäure.

Die **Valeriansäure, Baldriansäure, Delphin-** oder **Phocänsäure** $C_{10} H_9 O_3 + HO$ bildet sich durch Oxydation des Valerols (siehe Seite 49) und des Kartoffelfuselöls

$$C_{10} H_{12} O_2 + 4O = C_{10} H_9 O_3 + 3HO$$

(siehe Seite 131); sie findet sich fertig gebildet im Delphinöl, sowie wohl in jedem Thrane, ferner kommt sie in den Beeren von Viburnum Opulus vor und entsteht bei der Fäulniß des Caseins, des Carthamins, der Oxydation von Leim u. s. w. Die Valeriansäure ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von starkem Bal-

driangeruch, und widrigem, sauersüßem Geschmack. Sie läßt sich entzünden. Ihr Siedepunkt = 175°; bei — 15° wird sie noch nicht fest. Sie löst sich in 18 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar. Sie macht auf Papier Oelflecken, die beim Erhitzen wieder verschwinden. Durch den electrischen Strom zerfällt sie in eine ölartige Flüssigkeit Valyl $C_8 H_9$, Kohlensäure und Wasserstoff.

Capronsäure. Die Capronsäure $C_{12} H_{11} O_3 + HO$ findet sich in der Butter, im Cocosnußöl, im Thrane, im Käse und kann künstlich dargestellt werden, wenn man Cyanamyl $C_{10} H_{11} + C_2 N$ mit Kali erhitzt, denn:

$$(C_{10} H_{11} + C_2 N) + KO + 3HO = C_{12} H_{11} O_3, KO + NH_3.$$

Sie erscheint als ölartige Flüssigkeit, die bei — 9° noch nicht fest wird, widerlich nach Schweiß riecht, süßlich sauer schmeckt, bei 202° siedet, sich in 96 Th. Wasser löst und sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischt. Bisweilen findet sich in der Butter weder Capronsäure noch Buttersäure, sondern eine andere Säure, die Vaccinsäure $C_{20} H_{20} O_7$, die durch Abgabe von einem Aequivalent Sauerstoff aus den beiden genannten Säuren entstanden zu sein scheint.

Oenanthsäure. Die Oenanth-, Azoleïn- oder Oenanthylsäure $C_{14} H_{13} O_3 + HO$ entsteht durch Oxydation des Ricinusöles oder überhaupt einer Oelsäure enthaltenen Substanz mittelst Salpetersäure; sie erscheint als farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch und stechendem Geschmacke, sie brennt mit heller Flamme und siedet bei 212°. Nicht zu verwechseln mit dieser Säure ist die frühere von Liebig und Pelouze mit dem Namen Oenanthsäure, jetzt önanthylige Säure bezeichnete. Letztere hat die Zusammensetzung $C_{14} H_{13} O_2$; sie findet sich im Wein- und Getreide-

fuselöl und soll nach Wöhler auch in den Quittenschalen vorkommen *).

Die Caprylsäure $C_{16} H_{15} O_3 + HO$ kommt in denselben Substanzen wie die Capronsäure vor. Das gereinigte Hydrat ist unter + 12⁰ fest, schmilzt bei + 14—15⁰, löst sich in 400 Th. siedenden Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Sie siedet bei 230⁰. Caprylsäure.

Die Pelargonsäure $C_{18} H_{17} O_3 + HO$ wurde von Pleß in den Blättern von Pelargonium roseum, von Redtenbacher durch Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure, und von Gerhardt durch gleiche Behandlung des Rautenöles erhalten. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein schmieriges Fett, das beim Abkühlen krystallinisch wird. Sie löst sich wenig in Wasser, leichter aber in Alkohol und Aether. Nach Berzelius verhält sich die Pelargonsäure zur Caprin- und Caprylsäure, wie die Vaccinsäure zur Butter- und Capronsäure, denn: Pelargonsäure.

$$C_{16} H_{15} O_3 + C_{20} H_{19} O_3 = 2\, C_{18} H_{17} O_3$$

Die Caprinsäure $C_{20} H_{19} O_3$ findet sich wie die Capryl- und Capronsäure. Hauptsächlich kommt sie im Leberthrane und Caprinsäure.

---

*) Anm. Nimmt man in der Oenanthylsäure das Radikal Oenanthyl $C_{14} H_{13} O$, so hat man folgende Körper der Oenanthylreihe:

Oenanthyl = $C_{14} H_{13} O$ = Oe;
Oenanthylwasserstoff Oe + H;
Oenanthyloxyd Oe + O;
Oenanthal Oe + HO (= dem Aldehyd der Oenanthylsäure)
Oenanthylsäurehydrat Oe + O_2 + HO.

Das Oenanthyloxyd ist die wasserfreie oenanthylige Säure von Liebig und Pelouze. Tilley erhielt durch Behandeln des Oenanthylammons mit schwefliger Säure einen Körper von folgender Zusammensetzung:

$$C_{14} H_{13} O,\ SO_2 + NH_4 O,\ SO_2$$

der analog dem Taurin (sauren, schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak)

$$C_4 H_3 O,\ SO_2 + NH_4 O,\ SO_2$$

zusammengesetzt ist.

im Fleische vor. Sie tritt eben so wie die vorige Säure als Oxydationsproduct des Rautenöles auf (siehe Seite 48). Es scheint, als ob die Caprinsäure stets mit ihrem Aldehyd, dem Rautenöl vorkäme; mischt man z. B. Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure und übersättigt die Mischung mit Kali, Kalk oder Baryt, so ist ein deutlicher Geruch nach Rautenöl wahrzunehmen. Das Caprinsäurehydrat ist bei niederer Temperatur fest, schmilzt bei + 18° und erstarrt bei + 15° zu einer krystallinischen Masse; sie riecht nach Schweiß, löst sich in 1000 Th. Wasser, in jedem Verhältniß aber in Alkohol. Sie siedet bei + 267°.

Lipyloxyd und seine Zersetzungsproducte.

Das Lipyloxyd C_3H_2O ist derjenige Körper, der in den Fetten und Säuren gebunden vorkommt und sich im Augenblicke des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Glycerin $C_6H_7O_5, HO$ verwandelt, denn:

$$\underbrace{2\,C_3H_2O}_{\text{Lipyloxyd.}} + 4\,HO = \underbrace{C_6H_7O_5,\ HO}_{\text{Glycerin.}}$$

Glycerin.

Das Glycerin, Glyceryloxydhydrat oder Oelsüß erscheint als Hydrat als farbloser, durchsichtiger Syrup, der ohne Geruch und von zuckersüßem Geschmacke ist. Sein spec. Gew. = 1,28. Es löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß, aber nicht in Aether. Bis 150° erwärmt, zersetzt es sich noch nicht, entwickelt aber einen nach Leim riechenden Dampf, der sich zu unverändertem Glycerin condensirt. Bei höherer Temperatur destillirt das Glycerin zum Theil unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich unter Bildung von Acroleïn und Acrylsäure. Man erhält das Glycerin als Nebenproduct in den Stearinsäurefabriken. Die von der Kalkseife sich abscheidende Flüssigkeit wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die weingeistige Glycerinlösung verdunstet. Das Glycerin liefert mit Hefe zusammengebracht, keinen Alkohol, sondern Metacetonsäure und Wasser.

$$\underbrace{C_6 H_7 O_5, HO}_{\text{Glycerin.}} = \underbrace{C_6 H_6 O_4}_{\text{Metacetonsäure.}} + 2 HO$$

Das Glycerin kann nicht wasserfrei dargestellt werden, das Hydratwasser läßt sich aber durch Säuren ersetzen; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren und bildet gepaarte Säuren, die der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, so ist die Glycerinschwefelsäure zusammengesetzt $C_6 H_7 O_5, SO_3 + HO, SO_3$ und die Glycerinphosphorsäure $C_6 H_7 O_5, 2 HO + PO_5$.

Das Acroleïn $C_6 H_3 O, HO$ bildet sich bei der trocknen Destillation des Glycerins und jeder Fettart. Man stellt es dar, indem man ein Gemenge von Glycerin mit saurem, schwefelsaurem Kali destillirt und das Destillat über Bleioxyd rectificirt. Es stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht und einen die Augen und Nase heftig angreifenden Geruch besitzt. Es siedet bei 52°, ist leichter als Wasser und löst sich in 40 Th. desselben. An der Luft verwandelt sich das Acroleïn unter Sauerstoffaufnahme in einen weißen, nicht krystallinischen Körper, das Diascryl $C_{10} H_7 O_7$ und in Acrylsäure $C_6 H_4 O_4$. Acroleïn.

$$\underbrace{6 C_6 H_4 O_2}_{\text{Acroleïn.}} + 3 O + HO = \underbrace{3 C_{10} H_7 O_7}_{\text{Diascryl.}} + \underbrace{C_6 H_4 O_4}_{\text{Acrylsäure.}}$$

Aus der letzteren bilden sich noch zugleich durch Oxydation Essigsäure und Ameisensäure ($C_6 H_4 O_4 + 2 O = C_4 H_3 O_3 + C_2 HO_3$.)

Zersetzungsproducte der Galle.

Als Anfang zu Seite 98 führen wir hier an das Dyslysin, das Glycocoll und das Taurin. Zersetzungsproducte der Galle.

Das Dyslysin $C_{48} H_{36} C_6$ entsteht, wenn man Cholsäure oder Cholalsäure lange Zeit mit concentrirter Salzsäure kocht; es erscheint als harzartiger, braungefärbter Körper, der in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, schwer löslich in siedendem Alkohol, Dyslysin.

leicht löslich in Aether ist. Durch Behandeln mit einer weingeistigen Kalilösung löst er sich in der Wärme auf und verwandelt sich in Cholinsäure. Das Dyslysin entsteht aus der Cholalsäure durch Austreten von 4 Aeq. Wasser,

$$C_{48}H_{40}O_{4} - 4\,HO = C_{48}H_{36}O_{6}.$$

Glycocoll. Das Glycocoll, der Leimzucker oder das Leimsüß $C_4H_5NO_4, HO$ bildet sich bei der Zerlegung der Cholsäure durch Alkalien, welche Säure bekanntlich als gepaarte Säure aus Glycocoll und Cholalsäure bestehend, betrachtet wird. Es entsteht ferner durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder der Alkalien auf Leim und leimgebende Gewebe. Am leichtesten erhält man das Glycocoll durch Zersetzung der Hippursäure durch starke Säuren, wobei die Hippursäure unter Wasseraufnahme in Glycocoll und Benzoesäure zerfällt. Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich das Glycocoll krystallinisch ab, es ist farb- und geruchlos und von süßem Geschmack. Bei 178^0 entwickelt es Ammoniak. Es geht mit Silber-, Kupfer- und Bleioxyd krystallinische Verbindungen ein. Es polarisirt das Licht nicht und ist nicht der geistigen Gährung fähig. Das Glycocoll verbindet sich mit den Säuren zu krystallinischen Verbindungen. In Bezug auf seine Constitution ist es wahrscheinlich, daß das Glycocoll im Zusammenhang mit der Fumarsäure steht, denn:

$$\underbrace{C_4HO_3}_{\text{Fumarsäure.}} + NH_4O = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}$$

Taurin. Das Taurin oder das Gallenasparagin $C_4H_7NS_2O_6$ ist ein Zersetzungsproduct der Choleïnsäure, die beim Behandeln mit Salzsäure in Taurin und Cholalsäure zerfällt, denn

Cholalsäure	$C_{48}H_{40}O_{10}$
Taurin	$C_4H_7O_6NS_2$
	$C_{52}H_{47}O_{16}NS_2$
— 2 Aeq. HO	H_2O_2
Choleïnsäure	$C_{52}H_{45}O_{14}NS_2$.

Das Taurin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen vierseitigen Säulen, die in Alkohol fast unlöslich sind, sich aber in 15 Theilen Wasser lösen. Es verhält sich indifferent. Redtenbacher fand, daß saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak $C_4 H_3 O, SO_2 + NH_4 O, SO_2 = C_4 H_7 O_6 NS_2$ zu dem Taurin in derselben Beziehung stehe, wie das cyansaure Ammoniak zu dem Harnstoff, obgleich das Taurin nicht künstlich dargestellt werden konnte.

An vorstehende Körper schließen sich an das Leucin, Sarkosin und das Tyrosin. Einige Zersetzungsproducte thierischer Stoffe durch Alkalien.

Das Leucin $C_{12} H_{13} NO_4$ bildet sich bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen mittelst Alkalien, ferner bei der ähnlichen Zersetzung des Leims neben Glycocoll, und bei dem Faulen des Caseïns. Auf letztere Weise erhalten, ist es unrein, es wurde früher Aposepedin oder Käseoxyd (siehe Seite 41) genannt. Das Leucin krystallisirt aus der wässrigen Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen, die sich fettig wie Cholestearin anfühlen, sich in 27 Th. kaltem Wasser und 658 Th. Alkohol, aber nicht in Aether lösen; bei 170° verwandelt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in Dämpfe und sublimirt. Aus der wässrigen Lösung wird das Leucin durch salpetersaures Quecksilberoxyd vollständig gefällt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Veränderung; die Auflösung des Leucins in Salpetersäure oder die Leucinsalpetersäure $C_{12} H_{13} NO_4, NO_5, HO$ ist eine gepaarte Säure, die mit Basen beim Erhitzen verpuffende Salze giebt. Nach Liebig giebt das Leucin beim Schmelzen mit Kali Valeriansäure, Ammoniak und Wasserstoff. In Bezug auf die Zusammensetzung des Leucins ist zu bemerken, daß es als Thialdin (siehe Seite 186) betrachtet werden kann, in welchem der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt worden ist. Leucin.

Das Sarkosin $C_6 H_7 NO_4$ ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch starke Basen. Wenn man eine siedend gesättigte Lösung von Kreatin mit Aetzbaryt zersetzt, so entwickelt sich Am- Sarkosin.

moniak und aus der filtrirten Lösung scheidet sich Sarkosin in farblosen, vollkommen durchsichtigen Krystallen aus, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie schmelzen über 100 und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Die wässrige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; sie schmeckt süßlich scharf, etwas metallisch,

Leucin und Sarkosin gehören in dieselbe Reihe wie das Glycocoll, denn:

$$\text{Glycocoll} = C_4 H_5 NO_4;$$
$$\text{Sarkosin} = C_6 H_7 NO_4;$$
$$\text{Leucin} = C_{12} H_{13} NO_4.$$

Tyrosin.

Das Tyrosin $C_{16} H_9 NO_5$ ist ein Zersetzungsproduct des Caseïns oder Fibrins durch Kalihydrat. Es bildet weiße Nadeln, die sich schwer in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen, und sich mit Säuren und Alkalien verbinden.

Producte der Einwirkung der Salpetersäure.

Producte der Einwirkung der Salpetersäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen ist ungemein verschieden; während einige wenige organische Körper sich in Salpetersäure lösen und durch Wasser aus dieser Lösung unverändert abgeschieden werden können (Bernsteinsäure, Buttersäure, Zimmtöl), findet bei den meisten anderen Körpern Oxydation unter Entwickelung von salpetriger Säure statt, dabei wird entweder der Wasserstoff ganz oder zum Theil in Wasser verwandelt, und es bildet sich Oxalsäure, oder es findet eine gleichzeitige Oxydation des Kohlen- und Wasserstoff statt, und es entstehen neue Verbindungen. Häufig aber zersetzt sich auch die Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff, letzterer bildet mit einem Aequivalent Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser, während die Untersalpetersäure an die Stelle des Wasserstoffs tritt. Behandelt man die organische Substanz mit einem

Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, so gelingt es in einigen Fällen, zwei Aequivalente des Wasserstoffs der organischen Verbindung durch zwei Aequivalente Untersalpetersäure zu ersetzen. Als Beispiel der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen, wobei eine stickstofffreie Substanz gebildet wird, führen wir an die Zuckersäure, Schleimsäure, Kork- und Camphersäure, als Beispiele der zweiten Art, wobei stickstoffhaltige Substanzen erzeugt werden, die Nitropikrinsäure, Oxypikrinsäure, Chrysamminsäure, die Anilsäure, das Pyroxylin und das Xyloïdin.

Zuckersäure. Die Zuckersäure $C_6 H_4 O_7$ entsteht beim Behandeln des Zuckers mit Salpetersäure neben Oxalsäure; sie erscheint in reinem Zustande als spröde Masse, die an der Luft feucht und klebrig wird; sie ist von stark saurem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, sehr schwer aber in Aether. — Man erhält die Zuckersäure nach Heintz am besten, indem man 1 Th. Zucker mit 3 Th. Salpetersäure von 1,25 — 1,30 spec. Gewichte bei gelinder Wärme erhitzt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, nach dem Erkalten mit der Hälfte Wasser mischt, mit kohlensaurem Kali sättigt und mit Essigsäure zersetzt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene saure, zuckersaure Kali wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd gefällt und das entstandene zuckersaure Kali mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Schwefelkadmium abfiltrirte Flüssigkeit wird vorsichtig zur Trockne abgedampft. Bei der trocknen Destillation giebt diese Säure nicht den Geruch nach verbranntem Zucker. Salpetersaures Silberoxyd mit einigen Tropfen Ammoniak und Zuckersäure erwärmt, scheidet metallisches Silber aus, was auf einen Gehalt von Aldehyd deutet. Durch Kochen mit Kalilung zerfällt die Zuckersäure in Oxalsäure und Essigsäure. Man kann die Zuckersäure als eine gepaarte Säure, bestehend aus Essigsäure und Oxalsäure, betrachten, denn $C_4 H_3 O_3, HO + C_2 O_3 = C_6 H_4 O_7$.

Schleimsäure. Die **Schleimsäure** $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$ entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker und Gummi. Sie bildet sich dabei neben Oxalsäure. Sie erscheint als weißes, sandiges Pulver, das schwach säuerlich schmeckt, sich in 60—80 Theilen siedendem Wasser löst, in Alkohol und Aether aber ganz unlöslich ist. Man erhält sie, indem man 1 Theil Milchzucker mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,350 spec. Gewicht bis zum Aufhören der Gasentwickelung gelinde erwärmt und die Flüssigkeit in einer Retorte erhitzt, bis alle Salpetersäure übergegangen ist. Aus dem Rückstande scheidet sie sich beim Erkalten als weißes Pulver aus. — Beim Erhitzen zerfällt sie in Pyroschleimsäure $C_{10}H_5O_5$ ($C_{12}H_8O_{14} = C_{10}H_5O_5 + 2CO_2 + 5HO$). Die Schleimsäure ist eine schwache Säure. Mit den Basen giebt sie meistens unlösliche Salze; löslich sind die Salze der Alkalien.

Korksäure. Die **Korksäure** $C_8H_6O_3$ bildet sich beim Behandeln der Pflanzenfaser mit Salpetersäure, ferner bei der Oxydation der fetten Säuren mittelst derselben Säure. Sie erscheint als weißes, erdiges Pulver, das bei 120° schmilzt und nach dem Erkalten eine krystallinische Masse bildet. Sie löst sich in 100 Th. Wasser von 9° und in 2 Theilen siedendem, sie löst sich ferner in Alkohol und Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn man Korksäure und Kalk destillirt, so geht ein braunes, dickes Oel über, das zum größten Theil aus **Suberon** besteht. Man stellt diese Säure aus dem Kork dar, indem man 1 Theil desselben mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht digerirt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, die saure Lösung zur Entfernung der freien Säure verdampft und den Rückstand mit einer großen Menge Wasser vermischt. Die erkaltete Flüssigkeit wird von einem ausgeschiedenen wachsartigen Körper abfiltrirt und so lange eingedampft, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten Korksäure absetzt. Die erhaltene Korksäure wird durch wiederholtes Auflösen und vorsichtiges Sublimiren gereinigt.

Kamphersäure. Die Kamphersäure $C_{10} H_7 O_5$ entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Kampher. Sie krystallisirt im wasserfreien Zustande in schönen Prismen, ist anfänglich geschmacklos, irritirt aber den Schlund nach einiger Zeit; sie löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, leicht aber in siedendem Alkohol und Aether. Sie beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 217° und destillirt bei 210 unverändert über. Wenn sie einige Stunden lang mit Wasser gekocht wird, so geht sie in das Hydrat über, das bei 36° schmilzt und bei noch stärkerem Erhitzen in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Man stellt die Kamphersäure dar, indem man 1 Th. Kampher mit 7 Th. Salpetersäure destillirt und das Uebergegangene so oft in die Retorte zurückgießt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich die Kamphersäure aus der Flüssigkeit aus, sie wird durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt.

Nitropikrinsäure. Die Nitropikrinsäure, Nitrophenissäure $C_{12} H_3 N_2 O_{13} + HO = C_{12} H_4 O + 3 NO + HO_4$ wird neben Anilsäure beim Behandeln des Indigs mit Salpetersäure erhalten. Sie bildet sich ferner durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Seide (Kohlenstickstoffsäure), Salicin, Salicylwasserstoff, Kumarin, Phloridzin, Phenyloxydhydrat (s. Seite 143), das Harz von Xanthoroea hastilis, Storax, Benzoe u. s. w. Eine neue Säure, die Schunck bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure erhielt, die Chrysolepinsäure ist nach Marchand mit der Nitropikrinsäure identisch, die reine Säure erscheint als eine aus gelben Blättchen bestehende Masse, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei gelinder Wärme schmilzt sie und sublimirt; bei starkem Erhitzen wird sie unter heftiger Detonation zerstört. — Man erhält diese Säure, indem man 1 Th. Indig in kleinen Quantitäten in 10—12 Theilen siedende Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht ein=

trägt und die Lösung erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten scheidet sich nun eine Säure aus, die durch Lösen in Kali und Fällen mit Salpetersäure gereinigt wird. Die nitropikrinsauren Salze sind krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack und detoniren bei raschem Erhitzen heftig. Das Kalisalz krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Man benutzt deshalb zuweilen die Nitropikrinsäure als Reagens auf Kali. — Wenn man eine wässrige Lösung von dieser Säure mit überschüssigem Chlorkalk in einer Retorte erwärmt, so destillirt ein aromatisch riechendes Oel, das Chloropikrin $C_4\,Cl_7\,N_2\,O_{10}$ über.

Oxypikrinsäure. Die Oxypikrinsäure, Styphninsäure, $C_{12}H_3\,N_3\,O_{16} = C_{12}H_2\,O_5 + 3\,NO_4 + HO$ entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure (s. Seite 133), Asa foetida, Ammoniakgummi, Sagapen, Galbanum, wässriges Extrakt von Sandel- und Fernambukholz, Peucedanin u. s. w. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in 88 Th. Wasser bei 62°, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen färben die Haut gelb und sind von zusammenziehendem Geschmack. Beim Sieden mit Wasser verflüchtigt sie sich. Durch plötzliches Erhitzen detonirt sie. Durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali geht sie in Chloranil über, durch Destillation mit Chlorkalk liefert sie ebenso wie die vorige Säure das Chloropikrin. Sie sättigt zwei Aequivalente Base, von denen das eine Aequivalent durch das Aequivalent eines andern ersetzt werden kann. Die Salze der Oxypikrinsäure detoniren heftig beim Erhitzen, nicht aber durch Stoß.

Chrysamminsäure. Die Chrysamminsäure $C_{15}HN_2O_8, HO = C_{15}HO_4 + 2NO_4 + HO$ wird durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe erhalten und ist das letzte Product derselben. Sie erscheint im reinen Zustande als ein grünlichgelbes aus glänzenden Schuppen bestehendes Pulver, das sich kaum in siedendem Wasser löst, demselben

aber einen bittern Geschmack und eine purpurrothe Farbe ertheilt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Säuren. Man erhält diese Säure, indem man Aloe mit sieben Theilen Salpetersäure destillirt; aus dem Rückstande scheidet sie sich in unreiner Gestalt ab, man reinigt sie durch Lösen in kohlensaurem Kali und Zersetzen des Kalisalzes mittelst Salpetersäure.

Die Anilsäure, Nitrospiroylsäure oder Indigsäure $C_{14}H_{14}NO_9 = C_{14}H_4O_5 + NO_4$ entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo, Salicylsäure und wird als Zersetzungsprodukt des Salicins erhalten. Sie erscheint im reinen Zustande in sternförmig gruppirten Nadeln von bitterlich herbem, scharf saurem Geschmack, sie löst sich in 1000 Th. kaltem Wasser, in jedem Verhältniß aber in siedendem. Die Lösungen röthen Lakmus. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure mit vier Atomen Wasser heraus, von welchen drei zwischen 150—230° entweichen. Man stellt die Anilsäure durch Erhitzen von verdünnter Salpetersäure mit Indigopulver dar. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Anilsäure, gemengt mit Nitropikrinsäure aus. Das Gemenge wird in siedendem Wasser gelöst, mit frischgefälltem kohlensaurem Bleioxyd versetzt und das durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der überstehenden Flüssigkeit erhaltene anilsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure zersetzt. Anilsäure.

Das Pyroxylin oder die Schießbaumwolle $C_{24}H_{16}N_5O_{41} = C_{24}H_{16}O_{16} + 5NO_5$ hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle und ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und Essigäther. Der getrocknete Pyroxylin hat die Eigenschaft durch Schlagen zu detoniren, und erhitzt oder angezündet, augenblicklich, ohne Rückstand zu hinterlassen, zu verbrennen. Man stellt das Pyroxylin dar, indem man in ein Gemenge von 60 Th. starker Salpetersäure und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure Baumwolle eintaucht, und dieselbe 15—20 Minuten lang in dem Säurege- Pyroxylin.

misch läßt, darauf daraus entfernt, mit Wasser auswäscht, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, dann auspreßt und endlich in einem Trockenapparat bei 40—50° trocknet. Das Pyroxylin wurde bekanntlich vor einigen Jahren als Material zum Schießen benutzt; da sich aber unter den Verbrennungsproducten salpetrige Säure und Wasser finden, die zum Theil das Metall des Gewehres angreifen, theils wegen der Feuchtigkeit den Schuß unsicher machen, so ist ihr Gebrauch nur beschränkt geblieben. — Eine Auflösung einer Art Pyroxylins in alkoholhaltigem Aether ist unter dem Namen Collodium als Klebmittel in der Chirurgie und zur Erzeugung feiner Häutchen, wie z. B. Behufs der Darstellung kleiner Aërostaten (s. Bd. I. p. 59) in der neueren Zeit angewendet worden. Durch gleiches Behandeln mit dem obenerwähnten Säuregemisch ist es gelungen, Papier, Holzfaser, Zucker, Stärke und besonders Mannit explosiv zu machen, und es steht zu erwarten, daß der explosive Mannit (Knallmannit) als Ersatzmittel des Knallquecksilbers Anwendung finden wird.

Xyloïdin. Das Xyloïdin $C_{15}H_{12}O_{12} + NO_4$ entsteht durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Holzfaser und Stärke. Es erscheint als weißes, völlig geschmackloses Pulver, das sich in siedendem Wasser erweicht und zusammenbackt, ohne sich aufzulösen. Bis auf 180° erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand. Bei der trockenen Destillation geht eine Holzessigsäure haltende Flüssigkeit über und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. Durch Jod wird es gelb gefärbt.

Aequivalenten-Tabelle.

H = 1.

Aluminium Al	13,7;	Molybdän Mo	41,7;
Antimon Sb	129,0;	Natrium Na	23,3;
Arsenik As	75,0;	Nickel Ni	29,5;
Baryum Ba	68,6;	Osmium Os	99,4;
Beryll Ba oder Gl	6,9;	Palladium Pd	53,2;
Blei Pb	103,5;	Phosphor P	32,0;
Bor B	10,9;	Platin Pt	89,6;
Brom Br	80,0;	Quecksilber Hg	100,0;
Cadmium Cd	55,7;	Sauerstoff O	8,0;
Calcium Ca	20,0;	Schwefel S	16,0;
Chlor Cl	35,5;	Selen Se	40,0;
Chrom Cr	26,3;	Silber Ag	108,0;
Eisen Fe	28,0;	Silicium Si	21,3;
Fluor Fl	18,8;	Stickstoff N oder Az	14,0;
Gold Au	196,7;	Strontium Sr	43,9;
Jod I	126,9;	Tellur Te	64,1;
Kalium K	39,1;	Tantal Ta	91,9;
Kobalt Co	29,5;	Titan Ti	24,1;
Kohlenstoff C	6,0;	Uran U	60,0;
Kupfer Cu	31,7;	Wismuth Bi	212,9;
Lithium Li	6,5;	Wolfram W	95,1;
Magnesium Mg	12,6;	Zinn Sn	58,8;
Mangan Mn	27,6;	Zink. Zn	32,5.

Ende.

Register

zum ersten und zweiten Theile.

C.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.